COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

162020-62

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-CINQUIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT 1962.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1962

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUILLET 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'assistance technique qu'a pu fournir, en 1961, l'**AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE (A. I. E. A.)** sous forme de services d'experts, de matériel, de bourses et moyens divers.

M. **JEAN MANDEL** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par la mort de M. *Joseph Pérès*.

A la demande de l'auteur, les plis cachetés acceptés en les séances des 12 juin 1946, 17 février et 10 mars 1947 et enregistrés sous les n°s 12.189, 12.275 et 12.287 sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **GASTON FAYET** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule intitulé : *Table de Log* (*Log* N), dont il est l'auteur.

M. **PAUL PASCAL** fait hommage à l'Académie du XXe volume actuellement paru de son *Nouveau traité de chimie minérale*. Il est constitué en fait par le premier des trois fascicules du tome XX, tout entier consacré à l'étude des alliages.

Ce volume comporte 773 pages de texte, 350 figures ou diagrammes et 5 500 références; il a été rédigé par M. HUBERT FORESTIER et ses collaborateurs, M. MARCEL OSWALD et M. PAUL PASCAL.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE** :

Collection « Techniques de base ». PIERRE CROIZAT, JEAN FAVRE-GILLY et JEAN-PAUL THOUVEREZ. *Hémostase et coagulation* (*Techniques usuelles*);

Id. JACQUES POCHON et PIERRE TARDIEUX. *Techniques d'analyse en microbiologie du sol.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Matrices du second degré et normes générales en analyse numérique linéaire*, par Noël Gastinel (Thèse, Grenoble).

2° Lucienne Félix. *Exposé moderne des mathématiques élémentaires.*

3° *L'oxydation des métaux*, sous la direction de Jacques Bénard. Tome I. *Processus fondamentaux*, avec la collaboration de Jean Bardolle, Florent Bouillon, Michel Cagnet, Jean Moreau et Gabriel Valensi.

4° Université de Kazan. A. Z. Petrov. *Prostranstvo-vremja i materija* (*Espace-temps et matière*) (*Aperçu élémentaire de la théorie contemporaine de la relativité*).

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Jan Hendrik Oort** et **Ernst Boris Chain** sont élus Associés étrangers en remplacement de Sir *Harold Spencer Jones* et M. *Jules Bordet*, décédés.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Surpression engendrée par la fermeture complète instantanée d'une conduite avec cavitation et pertes de charge localisées à l'extrémité aval (cas général).* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Pour que la surpression ne dépasse pas $\xi_* = a\,v_0/g$ la perte de charge doit être supérieure à une limite dont le calcul est précisé.

Dans une Note antérieure [1], nous avons étudié au moyen de la méthode graphique adaptée aux grandeurs relatives le cas de $0,5 < Y'_0 < 1$.

Nous traitons aujourd'hui le cas général.

Pour chacun des intervalles de variation de Y'_0 séparés par les valeurs

$$\frac{1}{2},\quad \frac{1}{3},\quad \frac{1}{4},\quad \frac{1}{5},\quad \ldots,\quad \frac{1}{2k-1},\quad \frac{1}{2k},\quad \frac{1}{2k+1},\quad \ldots,$$

nous déterminons la valeur limite p'_{0L} que doit dépasser la perte de charge p'_0 pour que la surpression ξ ne dépasse pas $\xi_* = av_0/g$, c'est-à-dire pour que ξ' ne dépasse pas l'unité.

1. La figure 1 est relative au cas $1/3 < Y'_0 < 1/2$. On vérifie aisément qu'on a

$$q'_3 < |q'_2| < q'_3 + q'_4$$

de telle sorte que le point 5 coïncide avec 1_A.

p'_{0L} et x_1 sont donnés par le système

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{4Y'_0 - 1 - x_1}{(2Y'_0 - 1 + x_1)^2}.$$

Dans le cas de la figure 2 relative au cas $1/4 < Y'_0 < 1/3$ on vérifie de même que la fermeture de la cavité se produit dans la cinquième unité de temps, le point 6 venant en 1_A, et l'on a

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{6Y'_0 - 1 - x_1}{(4Y'_0 - 1 + x_1)^2}.$$

Pour $1/5 < Y'_0 < 1/4$ le graphique correspondant au cas limite est celui de la figure 3 et l'on a pour déterminer x_1, x_2, p'_{0L}, le système

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{6Y'_0 - 1 - x_2}{(4Y'_0 - 1 + x_2)^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1 + x_2)^2}.$$

Pour $1/6 < Y'_0 < 1/5$, on a la figure 4 et les relations

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{8Y'_0 - 1 - x_2}{(6Y'_0 - 1 + x_2)^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1 + x_2)^2}.$$

Pour $1/7 < Y'_0 < 1/6$, on a la figure 5 et les relations

$$\frac{p'_{0I}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1 + x_1)^2} = \frac{8Y'_0 - 1 - x_3}{(6Y'_0 - 1 + x_3)^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1 + x_2)^2} = \frac{2Y'_0 - x_2 + x_3}{(x_2 + x_3)^2}.$$

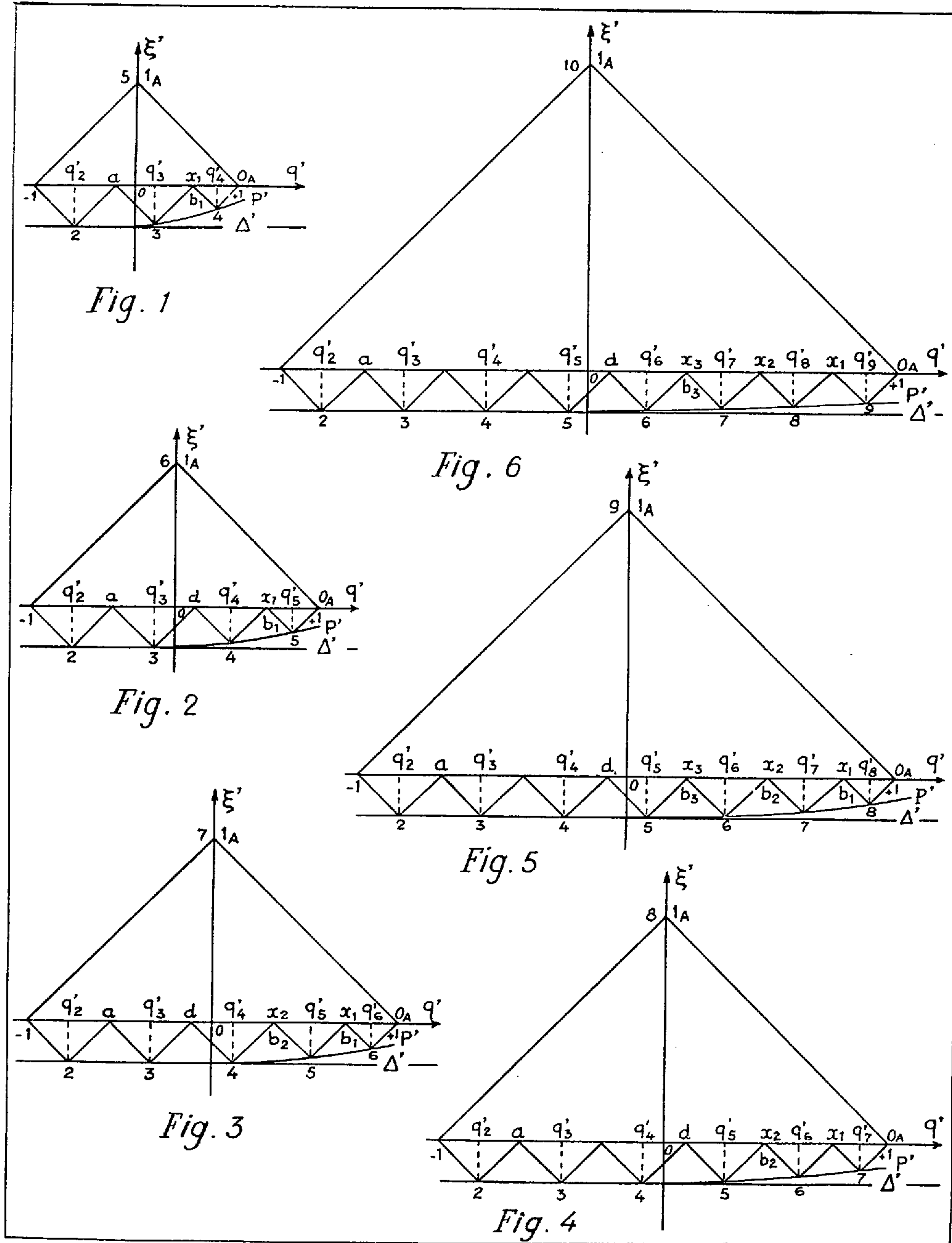


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Pour $1/8 < Y'_0 < 1/7$ on a la figure 6 et les relations

$$\frac{p'_{0I}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1 + x_1)^2} = \frac{10Y'_0 - 1 - x_3}{(8Y'_0 - 1 - x_3)^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1 + x_2)^2} = \frac{2Y'_0 - x_2 + x_3}{(x_2 + x_3)^2},$$

etc.

2. Il résulte de ce qui précède et de l'extension aux valeurs successives des limites des intervalles de variation de Y'_0 que pour

$$\frac{1}{2k} < Y'_0 < \frac{1}{2k-1} \quad \text{avec} \quad k \geqq 2,$$

la cavité se forme pendant les k unités de temps

$$2, \quad 3, \quad \ldots, \quad k+1,$$

son remplissage s'effectue pendant les k unités de temps

$$k+2, \quad k+3, \quad \ldots, \quad 2k+1$$

et s'achève à un instant de cette $(2k+1)^{\text{ième}}$ unité de temps.

Le graphique comporte $(k-1)$ points b d'abscisses $x_1, x_2, \ldots, x_{k-1}$ dont les valeurs sont données, ainsi que p'_{0L} par le système des k équations suivantes :

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{(2k+2)Y'_0 - 1 - x_{k-1}}{(2kY'_0 - 1 + x_{k-1})^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1+x_2)^2}$$
$$= \frac{2Y'_0 - x_2 + x_3}{(x_2+x_3)^2} = \ldots = \frac{2Y'_0 - x_{k-2} + x_{k-1}}{(x_{k-2}+x_{k-1})^2}.$$

La condition pour que la surpression maximale ne dépasse pas ξ_* s'écrit

$$p'_{0L} < p'_0 < Y'_0 - y'_a.$$

2. De même si l'on a

$$\frac{1}{2k+1} < Y'_0 < \frac{1}{2k} \quad \text{avec} \quad k \geqq 1,$$

la cavité se forme pendant les k unités de temps

$$2, \quad 3, \quad \ldots, \quad k+1,$$

son remplissage s'effectue pendant les $(k+1)$ unités de temps

$$k+2, \quad \ldots, \quad 2k+2$$

et s'achève à un instant de cette $(2k+2)^{\text{ième}}$ unité de temps.

Le graphique comporte k points b d'abscisses x_1, x_2, x_k et l'on a

$$\frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1+x_1)^2} = \frac{(2k+2)Y'_0 - 1 - x_k}{(2kY'_0 - 1 + x_k)^2} = \frac{2Y'_0 - x_1 + x_2}{(x_1+x_2)^2}$$
$$= \frac{2Y'_0 - x_2 + x_3}{(x_2+x_3)^2} = \ldots = \frac{2Y'_0 - x_{k-1} + x_k}{(x_{k-1}+x_k)^2}.$$

La surpression maximale ne dépasse pas ξ_* si l'on a

$$p'_{0L} < p'_0 < Y'_0 - y'_a.$$

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3783.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par microscopie électronique de l'oxydation de lames minces de graphite pyrolytique.* Note (*) de M. **Claude Sella**, Mme **Monique Miloche** et M. **Jean-Jacques Trillat.**

Des lames minces de graphite pyrolytique obtenues par clivage ont été oxydées à l'air à 550°. Leur étude au microscope électronique montre que l'oxydation s'amorce sur les défauts des cristaux et progresse à partir de ces points en donnant naissance à des figures de corrosion hexagonale.

La réactivité du graphite vis-à-vis des gaz et en particulier sa corrosion par l'oxygène ou par l'anhydride carbonique sont des problèmes de grande importance dans la technologie des réacteurs nucléaires. Malheureusement, les différents types de graphites actuellement utilisés dans les piles ont une structure très complexe et il est difficile d'analyser et de préciser sur ces matériaux le mécanisme de l'oxydation du graphite. Ces difficultés ont amené la plupart des chercheurs à étudier ces phénomènes non plus sur le graphite nucléaire mais sur des monocristaux de graphite naturel. Les travaux les plus récents dans ce sens sont dus à Hennig et Kanter ([1]) d'une part et à Hughes et Thomas ([2]) d'autre part. Ces auteurs ont étudié l'oxydation par l'air de monocristaux naturels de différentes origines (Madagascar, Ticonderoga, Ogdensberg, etc.) convenablement purifiés, et ont pu observer par microscopie électronique ([1]) ou optique ([2]) la formation de nombreuses figures d'attaque hexagonales sur les faces (0001) de ces monocristaux. Mais le mécanisme de formation de ces figures de corrosion restait obscur, les imperfections de la surface des cristaux (défauts réticulaires, impuretés, etc.) semblant jouer un rôle déterminant sans toutefois qu'aucune preuve expérimentale n'en ait été donnée. Il faut d'ailleurs reconnaître que les études sur les monocristaux naturels sont très délicates en raison des dimensions très réduites de ces paillettes dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 2 mm et l'épaisseur de l'ordre de 0,2 mm. L'apparition au cours de ces dernières années de cristaux synthétiques de pyrographite de grandes dimensions permettait de penser que les phénomènes d'oxydation seraient plus faciles à étudier sur de

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Structure caractéristique d'une lame mince de graphite pyrolytique avec ses systèmes de dislocations et ses joints de grains.

Fig. 2, 3 et 4. — Figures d'attaque apparaissant après une oxydation de 20 mn à 550° à l'air.

Fig. 5 et 6. — Figures d'attaque hexagonales observées après une oxydation de 30 mn à 550° à l'air.

Les côtés des hexagones sont parallèles à la direction $[10\bar{1}0]$ des cristaux.

PLANCHE I.

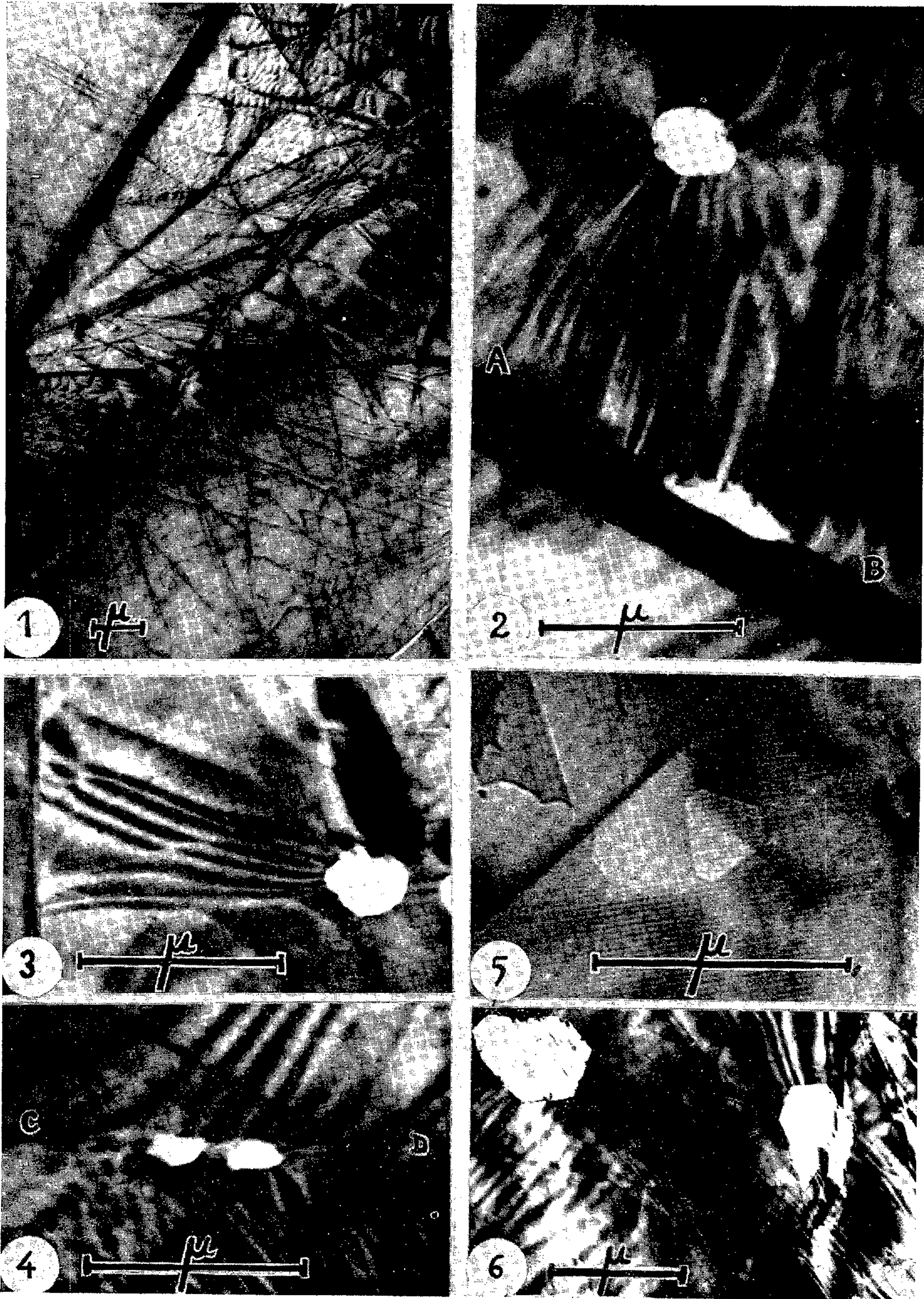


PLANCHE II.







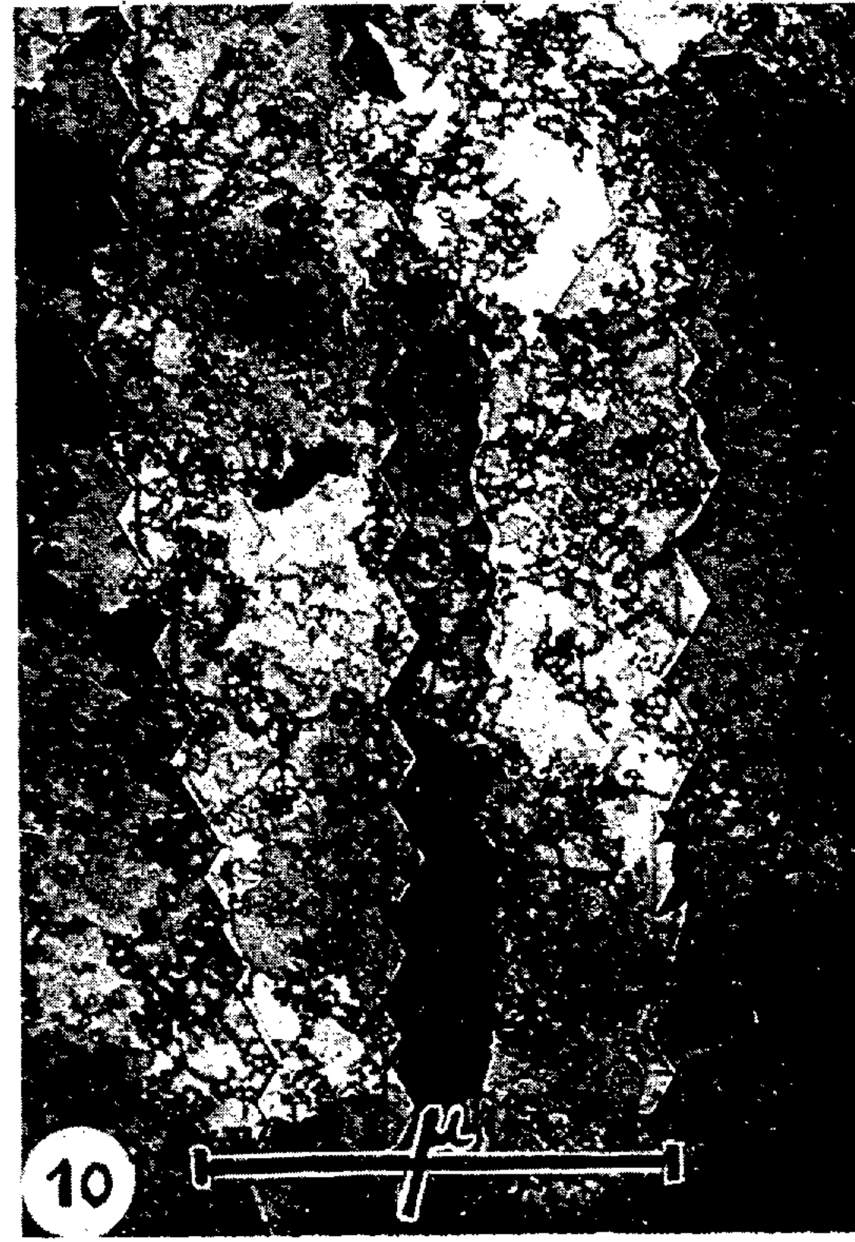


PLANCHE II.

Fig. 7. — Distribution des figures de corrosion hexagonales dans une lame mince de graphite pyrolytique oxydée pendant 30 mn à l'air à 550°.

Fig. 8. — Aspect irrégulier d'une marche de clivage après une oxydation de 40 mn à l'air à 550°.

Fig. 9. — Attaque préférentielle suivant les joints de grains (oxydation à l'air 45 mn à 550°).

Fig. 10. — Contours en dents de scie dus à une succession de piqûres hexagonales dans une lame mince fortement oxydée (1 h à 550° à l'air).

tels cristaux dont la structure est précisément tout à fait semblable à celle du graphite naturel. Il était donc intéressant d'entreprendre de telles études sur ce nouveau type de graphite dont les propriétés physiques et mécaniques particulièrement intéressantes donnent lieu à des applications en plein développement. Dans ce sens, nous avons présenté avec F. M. Lang et P. Magnier une récente Note (3) sur le développement morphologique de l'oxydation du graphite pyrolytique. Dans ce travail nous avions examiné au microscope électronique des surfaces de clivage (0001) de cristaux purifiés par traitement au-dessus de 3 000° et oxydés par l'air à 620° ou par l'anhydride carbonique à 825°. Dans le cas des surfaces oxydées à l'air on observait des figures d'attaque identiques à celles décrites par Hennig (1) pour les cristaux naturels et formant des marches de quelques centaines d'angströms de hauteur dont les contours étaient d'autant plus irréguliers que l'oxydation avait été plus rapide. Dans le cas de l'attaque par CO_2, la réaction, beaucoup plus lente, conduisait à des figures de corrosion parfaitement hexagonales formées de marches géométriques dont la hauteur (50 à 100 Å) était souvent à la limite de la résolution des répliques.

Les examens des surfaces oxydées étaient faits par la méthode de double empreinte. Les répliques réalisées donnaient une analyse très fine de la morphologie des figures de corrosion mais ne permettaient pas de savoir si les défauts de structure du graphite jouaient un rôle dans la formation de ces figures. Pour préciser ce point important, il était intéressant d'essayer d'oxyder des lames de graphite suffisamment minces pour être étudiées par transmission au microscope électronique. On sait en effet que dans ce cas la plupart des défauts structuraux sont visibles directement; on pouvait donc ainsi espérer préciser le rôle de ces défauts dans le mécanisme d'oxydation du graphite. Une première tentative dans ce sens avait été faite par Dawson et ses collaborateurs (4) sur des coupes faites au microtome à partir d'un graphite nucléaire de type G_2 enrobé dans le méthacrylate de butyle ou dans l'araldite. Ces coupes minces placées sur un support de platine recouvert d'un film de monoxyde de silicium étaient oxydées à l'air à 500°; leur examen au microscope électronique révélait une oxydation préférentielle suivant les joints intercristallins. Toutefois les techniques d'enrobage et de coupe et la présence

d'un film support de SiO étaient susceptibles de perturber la structure de l'échantillon et de modifier les conditions et le développement de l'oxydation. Hedley ([5]) avait également essayé d'oxyder par l'air à 600° des lames minces de graphite naturel mais sans résultats déterminants; seule une attaque sélective sur les marches de clivage et sur les bords des cristaux avait pu être observée.

Ces tentatives et les difficultés rencontrées par leurs auteurs, tant du point de vue expérimental que de celui de l'interprétation des résultats, nous a incités à mettre au point une technique d'observation plus rigoureuse, appliquée à l'étude de l'oxydation du graphite pyrolytique. Les échantillons choisis dans ce but étaient des blocs (15 × 15 × 3 mm) d'un graphite d'origine américaine préparé par cracking de méthane et condensé sur un support chauffé aux environs de 2 000°C. Un traitement thermique ultérieur effectué sous atmosphère inerte entre 3 000 et 3 500° permet d'éliminer complètement toutes les contraintes et d'obtenir des cristaux aussi parfaits que possible. Ce traitement de recristallisation à haute température favorise en outre le départ des impuretés et conduit à un produit dans lequel aucune trace d'impuretés ne peut être décelée par les méthodes d'analyse les plus fines.

A partir de ce graphite de haute pureté et parfaitement cristallisé, nous avons cherché à mettre au point pour les examens au microscope électronique une méthode de préparation des lames minces évitant d'introduire de trop grandes déformations dans les cristaux au cours du clivage et des manipulations ultérieures. Après différents essais nous avons adopté une technique assez voisine de celle décrite par Bollmann ([6]) : sur une face de clivage fraîche de graphite on applique une feuille mince d'acétylcellulose (Bioden R. F. A.) préalablement gonflée dans l'acétone. Après séchage, cette feuille se détache en entraînant des microlamelles de graphite dont l'épaisseur (300 à 500 Å) est favorable à l'examen par transmission. Ce film cellulosique est alors placé sur une grille et introduit dans un soxhlet où le polymère est dissous par condensation continue de vapeurs d'acétone. Les microclivages ainsi recueillis sont montés entre deux grilles d'acier inoxydable (mailles de 70 μ) fixées sur un support lui-même inoxydable. L'échantillon reste ainsi parfaitement maintenu entre les deux grilles au cours des différentes manipulations, examens ou traitements qu'il subit. Ce montage permet un examen direct des cristaux et évite l'utilisation d'un film support qui serait susceptible de modifier les conditions d'oxydation et de diminuer la qualité des images. En outre, le support spécial dans lequel sont fixées les grilles permet de retrouver une même plage de l'échantillon et de suivre son évolution au cours d'examens successifs. De ce fait, il est possible d'effectuer les traitements d'oxydation à l'extérieur du microscope électronique; ces traitements ont été faits par chauffage à l'air à 550°C dans un four électrique pendant des durées croissantes allant de quelques minutes à 1 h.

Avant oxydation le graphite pyrolytique présente une structure très voisine de celle décrite par Delavignette et Amelinckx ([7]) pour le graphite naturel. La figure 1 en donne un aspect caractéristique. Les dislocations basales dont le vecteur de Burgers est parallèle au plan de clivage sont observables sur de grandes distances. Elles forment en général des rubans constitués d'une faute d'empilement et limités par deux dislocations partielles du type Schockley. Ces deux dislocations partielles sont rarement bien résolues et nettement séparées sur les micrographies car, en général, la distance qui les sépare est très faible et souvent à la limite de la résolution du microscope. Les interactions entre les dislocations et les nombreux réseaux qui en résultent (*fig.* 1) sont conformes aux descriptions données par Delavignette et Amelinckx pour le graphite naturel ([7]). On observe également quelques boucles de dislocations dues à une condensation de lacunes. Leur diamètre est de l'ordre du dizième de micron.

Les plages monocristallines analysées en microdiffraction électronique ont des dimensions de plusieurs microns et sont en général séparées par des joints de faible désorientation qui permettent la propagation des lignes de dislocation à travers les joints. Il s'agit d'ailleurs souvent de joints de macles, les macles dans les plans $(11\bar{2}1)$ étant particulièrement fréquentes et probablement à l'origine de la structure polyédrique caractéristique du graphite pyrolytique.

On observe en outre de nombreux systèmes de franges dues à des moirés de rotations. L'équidistance de ces franges, variable suivant les plages, est comprise entre 20 et 500 Å, ce qui correspond à des rotations de quelques dizièmes de degrés à quelques degrés des feuillets monocristallins superposés.

Afin de préciser le rôle des dislocations dans le mécanisme d'oxydation, il importait d'éviter leur déplacement au cours des observations. De tels déplacements ont été souvent signalés quand on utilise des faisceaux électroniques trop intenses. Pour éliminer cet effet les examens ont été faits avec un éclairage réduit en double condenseur (microscope type JEM 5 Y sous 100 kV). En outre, nous avons vérifié que les dislocations ne se déplacent pratiquement pas à 550°, température à laquelle les expériences d'oxydation ont été effectuées.

Ces précautions étant prise, son peut alors constater que l'oxydation prend naissance aux endroits où les distorsions cristallines sont les plus fortes. Les zones les plus favorables sont celles où les densités en dislocations sont les plus grandes et les interactions entre dislocations les plus intenses. Dans ces régions de fortes déformations du réseau cristallin, les liaisons C—C deviennent plus fragiles et la rupture d'une ou de plusieurs de ces liaisons déclenche le phénomène d'oxydation. Il est possible que la présence de lacunes favorise cet amorçage. Il se forme alors en ces points des trous dont les contours initialement sans formes bien définies (*fig.* 2, 3 et 4) deviennent rapidement hexagonaux comme le montrent les figures 5, 6 et 7. On retrouve ainsi les aspects géométriques des figures

d'attaque observées par réplique sur des cristaux massifs ([3]). La microdiffraction électronique permet de vérifier que les côtés de ces hexagones sont parallèles aux directions $[10\bar{1}0]$ des cristaux. Après une attaque de 30 mn à 550° le nombre des figures de corrosion (*fig.* 7) est de l'ordre de 10^8 par centimètre carré, c'est-à-dire environ le double de celui que nous avions observé par réplique sur les faces (0001) d'échantillons massifs ([3]), ce qui est logique puisque dans le cas des lames minces l'attaque se fait sur les deux faces du cristal en contact avec l'air.

Seuls les défauts et dislocations les plus voisins de la surface jouent un rôle actif dans la formation de ces figures de corrosion dont on observe une génération continue à mesure que les feuillets superficiels disparaissent durant la combustion. Au cours de leur développement latéral, il arrive que les hexagones voisins entrent en contact, ce qui conduit à des figures polygonales plus complexes dont la figure 7 donne quelques exemples. Dans le cas de cristaux plus fortement attaqués, ces associations entre hexagones en croissance donnent naissance à des contours en dents de scie caractéristiques comme ceux visibles sur la figure 10 relative à une oxydation de 1 h à 550°.

Les points d'émergence des dislocations sur les joints de grains sont également des centres préférentiels d'oxydation. Les figures 2 et 4 montrent de telles figures d'attaque apparaissant sur les joints AB (*fig.* 2) et CD (*fig.* 4); l'oxydation suivant les joints de grains progresse souvent très rapidement comme l'avait observé Dawson ([4]) sur le graphite nucléaire. Les contours de ces attaques préférentielles suivant les joints sont très irréguliers comme le montre la figure 9 relative à une lame mince de graphite pyrolytique oxydée à l'air pendant 45 mn à 550°. De tels contours irréguliers apparaissent également au cours de l'oxydation des marches de clivage. La figure 8 montre ainsi une marche de clivage dont le contour initialement parfaitement rectiligne devient très irrégulier après une oxydation de 40 mn à 550°. Il est vraisemblable que ces irrégularités, modifiant notablement la surface de contact gaz-solide, jouent un rôle important dans la cinétique d'oxydation des champs des cristaux de graphite pyrolytique.

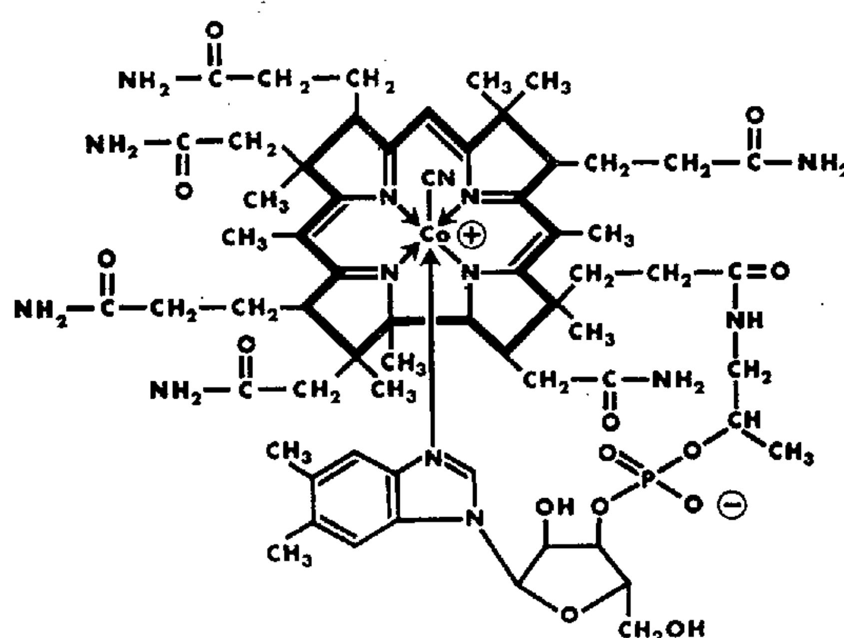
(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) G. Hennig et M. Kanter, *Reactivity of Solids*, Elsevier, 1961, p. 649.
([2]) E. G. Hughes et J. M. Thomas, *Nature*, 193, 1962, p. 838.
([3]) F. M. Lang, P. Magnier, C. Sella et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4114.
([4]) I. M. Dawson, E. A. C. Follett et D. M. Donaldson, *Proc. Europ. Conf. on Elect. Microscopy Delft*, 1960, p. 337.
([5]) J. A. Hedley, *Nature*, 188, 1960, p. 44.
([6]) W. Bollmann, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 869.
([7]) P. Delavignette et S. Amelinckx, *J. Nuclear Mater.*, 5, 1962, p. 17.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La mesure et l'étude du dichroïsme circulaire optique dans le groupe des cobalamines.* Note de MM. **Léon Velluz**, **Maurice Legrand** et **Roger Viennet**.

L'interaction de la lumière avec la structure polycyclique du noyau cobalticorrine de la cyanocobalamine (vitamine B_{12}) ou de ses dérivés n'est pas entièrement révélée par la spectrographie ultraviolet-visible. Pour mettre en évidence l'activité optique de ce noyau, nous avons effectué des mesures de dichroïsme circulaire à l'aide d'un appareil construit dans notre laboratoire ([1]), appareil qui nous a déjà fourni d'importants résultats dans le domaine stéroïde ([2]).



Structure de la cyanocobalamine
(en trait gras : contour du groupe cobalticorrine).

1. Le dichroïsme circulaire de la *cyanocobalamine* ([3]) en solution aqueuse est relativement simple (*fig.* 1). Il présente deux pics principaux intenses, l'un situé à 360 mμ et négatif, l'autre vers 430 mμ et positif. Il faut y ajouter une absorption dichroïque négative moins forte, relativement étendue aux alentours de 500 mμ, et une structure fine assez peu développée entre 300 et 340 mμ. La comparaison avec le spectre d'absorption isotrope (*fig.* 1) permet d'attribuer la forte bande dichroïque négative (360 mμ) à la transition intense et très étroite qui se trouve aussi à 360 mμ dans ce spectre. Cette transition est assez caractéristique des dérivés de la cyanocobalamine à cobalt trivalent. Nous la désignons ici : transition I.

Dans la *dicyanocobalamine*, le groupe benzimidazole se trouve détaché du cobalt et remplacé par un radical CN. La symétrie de la molécule au voisinage du cobalt est de ce fait augmentée, mais le groupe cobalticorrine ne présente pas pour autant un plan de symétrie car il existe suffisamment de centres asymétriques faisant partie du noyau. Toutefois, le cobalt étant intégré au chromophore et pouvant devenir en même temps centre d'asymé-

trie, les groupes qui lui sont directement reliés — et qui seront responsables de cette asymétrie — doivent jouer un rôle prépondérant dans l'activité de certaines transitions du groupe cobalticorrine. Sur la figure 2, on observe en effet que la grande bande dichroïque positive située à 430 mμ dans la cyanocobalamine s'est dédoublée, en présentant une intensité plus forte.

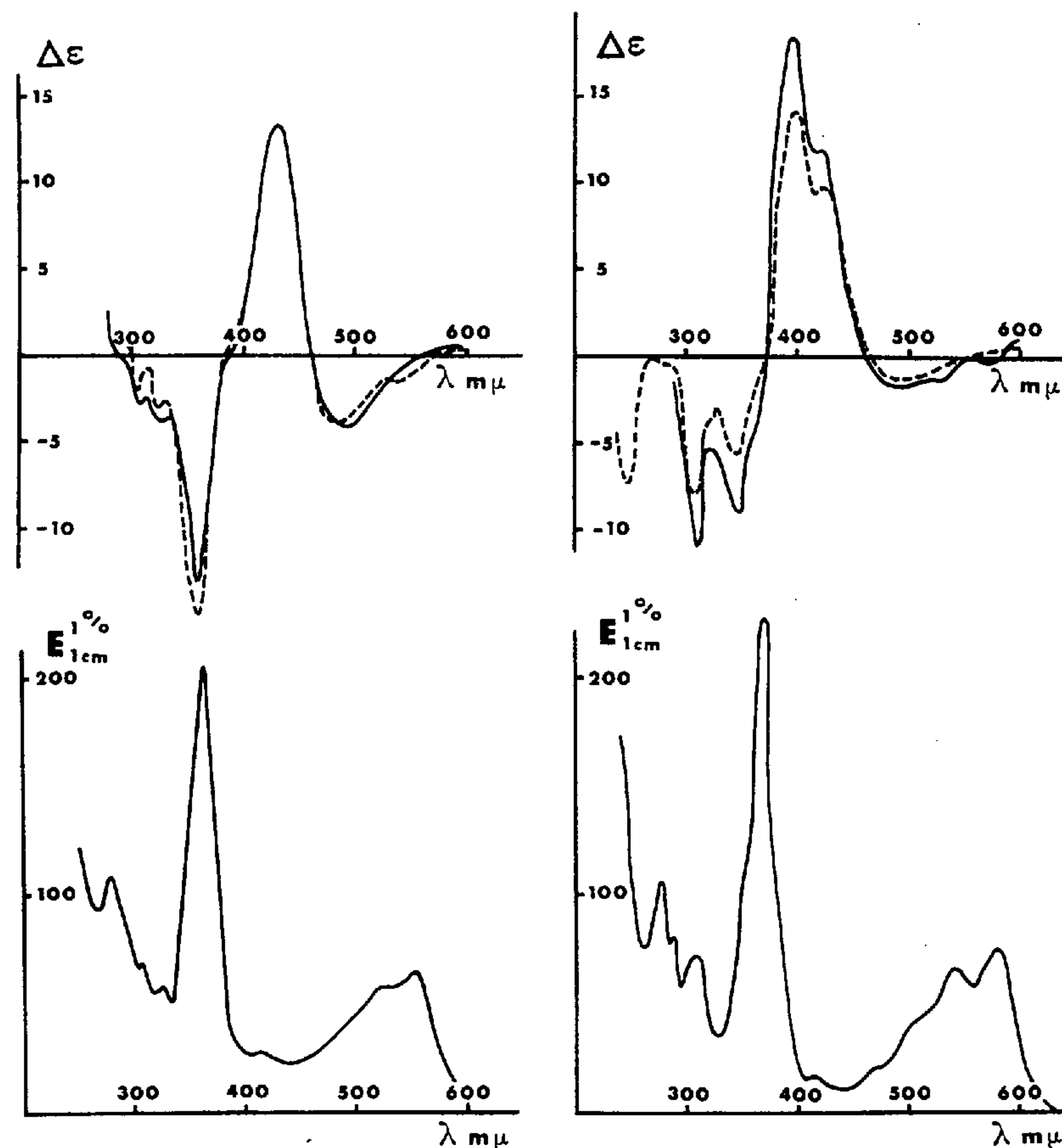


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Dichroïsme circulaire de la cyanocobalamine déterminé en HCl N/10 (en trait plein) et dans l'eau (en pointillé).
En bas, spectre d'absorption de la cyanocobalamine.

Fig. 2. — Dichroïsme circulaire de la dicyanocobalamine (en trait plein) et du dicyanocobinamide (en pointillé), en solution aqueuse de CNK à 0,2 %.
En bas, spectre d'absorption de la dicyanocobalamine.

Dans la région de 500 à 600 mμ, le dichroïsme demeure assez voisin de celui de la cyanocobalamine, mais il est perturbé vers 350 mμ. La transition optiquement active très intense correspondant à la transition I dans la B_{12} a ici pratiquement disparu; elle ne se traduit plus que par l'inflexion à 360 mμ. Il apparaît une nouvelle absorption dichroïque, forte à 308 mμ et correspondant à un pic observé dans l'ultraviolet.

Ainsi, l'augmentation de la symétrie autour du cobalt n'atténue pas seulement une transition optiquement active mais elle renforce ou fait apparaître d'autres transitions. Si l'on admet que le noyau cobalticorrine se présente sous une forme gauche, on peut dès lors concevoir que délier du cobalt la chaîne portant le benzimidazole vient modifier la conformation du chromophore en libérant certaines tensions. Quelle que soit la valeur de cette hypothèse, il apparaît que la transition active I est particulièrement sensible aux groupes substitués sur l'atome de métal.

Quant au *dicyanocobinamide*, molécule dans laquelle la chaîne benzimidazole-désoxyribose-phosphorique a été détachée, il offre un dichroïsme proche de celui de la dicyanocobalamine (*fig.* 2).

2. On sait que, par irradiation sous ultraviolet, en milieu faiblement acide, la cyanocobalamine perd le groupe cyané lié au cobalt et se trans-

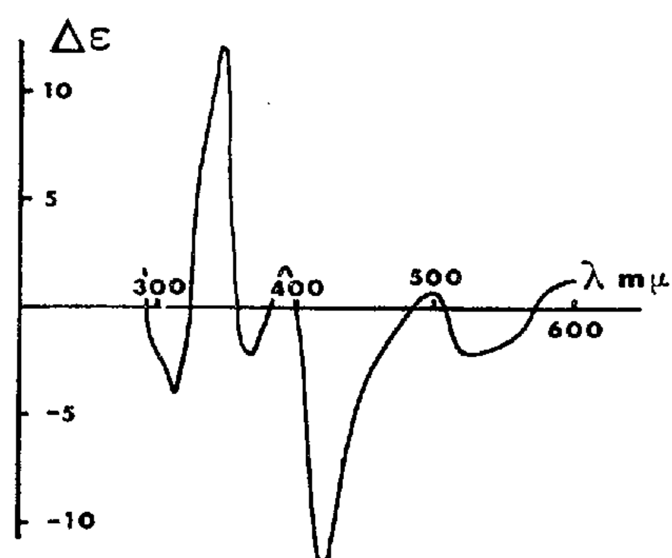


Fig. 3.

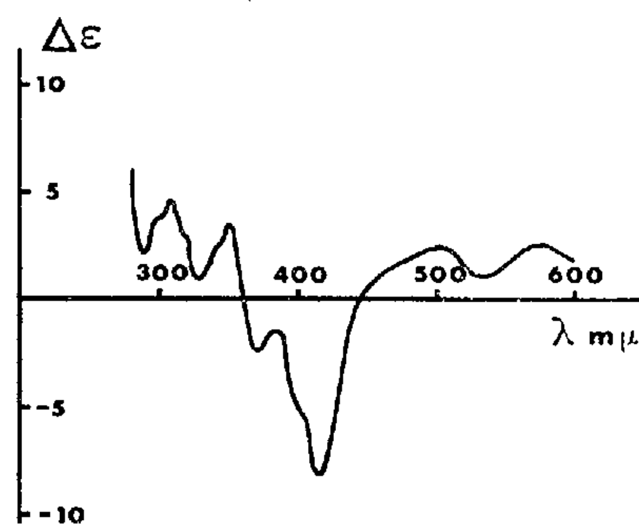


Fig. 4.

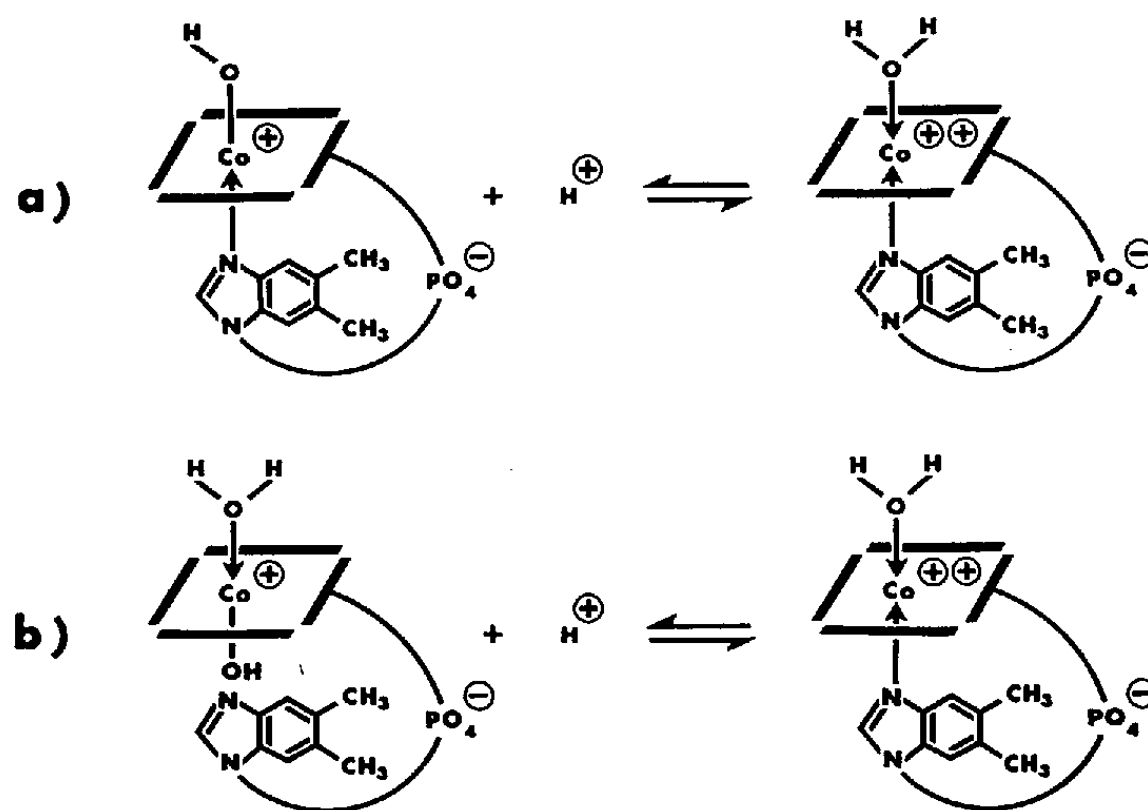
Fig. 3. — Dichroïsme circulaire de l'aquocobalamine sous forme d'acétate, de benzoate ou de chlorure, en solution dans l'eau.

Fig. 4. — Dichroïsme circulaire de l'aquocobalamine base en solution dans CO_3Na_2 0,025 M.

forme en aquocobalamine (hydroxocobalamine). Cette *aquocobalamine* fournit des sels bien définis et cristallisés, dont le dichroïsme circulaire est comparable à celui de la cyanocobalamine : présence de deux bandes principales de signe opposé, l'une à 345 mμ correspondant à la transition I, l'autre à 420 mμ (*fig.* 3). Mais — et c'est là un fait important — le signe des bandes principales se trouve inversé lors du passage de la cyanocobalamine aux sels de l'aquocobalamine. La transformation chimique initiale qui réclame l'énergie d'une irradiation doit ainsi provoquer une modification assez profonde de la conformation du noyau cobalticorrine.

Si l'on admet que les centres asymétriques extérieurs au chromophore ne peuvent conduire à un dichroïsme aussi fort que celui rencontré ici, force est de conclure que le noyau cobalticorrine n'est pas plan mais sous une forme gauche présentant une symétrie hélicoïdale, donc insuperposable à son image dans un miroir. Il en résulte que les sels d'aquocobalamine présentent un sens d'hélice inversé par rapport à celui de la cyanocobalamine.

L'aquocobalamine forme un couple acidobasique qui peut s'écrire schématiquement selon *a* ou *b*. Ni l'analyse centésimale ni la spectrographie ne permettent de choisir entre ces deux représentations. Si l'on analyse le dichroïsme circulaire de la base (*fig.* 4), on observe la disparition ou, tout au moins, la diminution très importante de la transition active I. Celle-ci est remplacée par deux bandes dichroïques à 350 et 310 mμ, bandes déjà rencontrées aux mêmes longueurs d'onde dans le cas du dicyano-cobinamide mais avec un signe inverse. Une telle inversion paraît d'ailleurs



normale puisque l'aquocobalamine semble avoir le même sens d'hélice que ses sels, comme le montre l'identité de signe de la bande à 420 mμ. Ce phénomène laisse supposer que l'équilibre acidobasique appartient au type *b*, puisque l'absence de bande correspondant à la transition I semble due à la rupture de la liaison benzimidazole-cobalt.

En bref, tout se passe dans ce dernier cas comme si le passage en milieu alcalin provoquait le détachement du benzimidazole et son remplacement par un OH^-, tout en conservant la structure en hélice du noyau cobalti-corrine, propre aux sels d'aquocobalamine.

(1) M. GROSJEAN et M. LEGRAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.

(2) L. VELLUZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 969; L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

(3) Les produits étudiés dans cette Note ont été préparés dans notre laboratoire par MM. G. Nominé, L. Pénasse et P. Barthélémy.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la transmission de phénomènes d'induction rhizogène par greffage de tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de Mme **Geneviève Spanjersberg** et M. **Roger Gautheret**.

Des fragments de rhizomes de Topinambour ayant subi des traitements susceptibles d'induire des phénomènes de rhizogenèse peuvent transmettre cette propriété à d'autres tissus en pratiquant des greffages.

L'un de nous [1] a montré que la production de racines par des fragments de rhizomes de Topinambour pouvait être induite par la lumière, à condition que les tissus soient cultivés dans un milieu contenant une auxine (acide naphtalène-acétique), dont l'effet est simplement de révéler la faculté de rhizogenèse et donc, dans le cas présent, de mettre en évidence le processus d'induction; cette rhizogenèse est en outre fortement stimulée par la présence de glucose dans le milieu de culture.

Des essais complémentaires [2] ont établi que l'induction rhizogénique provoquée par la lumière est déjà très marquée pour une durée d'éclairement de l'ordre de 5 jours (500 à 600 lx); le transfert ultérieur des tissus à l'obscurité permet, en effet, d'obtenir 5 à 6 fois plus de racines que si les explantats sont placés à l'obscurité aussitôt après leur mise en culture et seulement deux fois moins que si les fragments sont continuellement éclairés.

Il nous a paru intéressant de rechercher si ce processus d'induction rhizogénique pouvait être transmis de tissu à tissu au moyen de greffages.

La technique employée était la suivante :

On prélève aseptiquement, dans des rhizomes de Topinambour, des fragments parallélipipédiques pesant environ 300 à 400 mg et on les transporte dans un milieu nutritif (solution de Heller additionnée de 5 % de glucose et éventuellement de 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique). Les cultures sont maintenues à 26° à l'obscurité ou exposées à la lumière (600 lx). Les fragments ayant subi l'un ou l'autre de ces traitements constituent des greffons : chacun d'eux est appliqué sur un fragment analogue (sujet) venant d'être prélevé dans des rhizomes ou ayant séjourné pendant quelques jours à l'obscurité, dans un milieu contenant 5 % de glucose et éventuellement 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique.

Les deux fragments sont assujettis au moyen d'une ligature (*fig.* 1) et on les transporte ensuite dans un milieu neuf contenant 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique et 5 % de glucose en les disposant d'une manière telle que seul le sujet soit au contact du substratum (*fig.* 1); le sujet est ainsi soumis à l'action des substances du milieu et de celles pouvant diffuser à partir du greffon; les cultures sont maintenues à 26°, et à l'obscurité absolue.

A l'aide de cette technique, nous avons réalisé des expériences préliminaires en greffant, sur des fragments de tissus venant d'être prélevés dans des rhizomes, des explantats ayant séjourné pendant 6 jours à la lumière continue dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique. Les fragments ayant été greffés furent maintenus, rappelons-le, dans le même milieu mais à l'obscurité complète.

L'examen des cultures au bout de 30 jours nous a permis de constater que les fragments sur lesquels nous avions greffé des explantats ayant subi l'action de la lumière, avaient produit des racines (16 racines pour 17 cultures, soit en moyenne 0,9 par explantat). Les témoins constitués par des fragments identiques non greffés mais ayant été cultivés à l'obscurité dans le même milieu n'ont pas produit de racines.

Une expérience similaire dans laquelle des explantas avaient été maintenus 12 jours à la lumière dans un milieu contenant 5 % de glucose

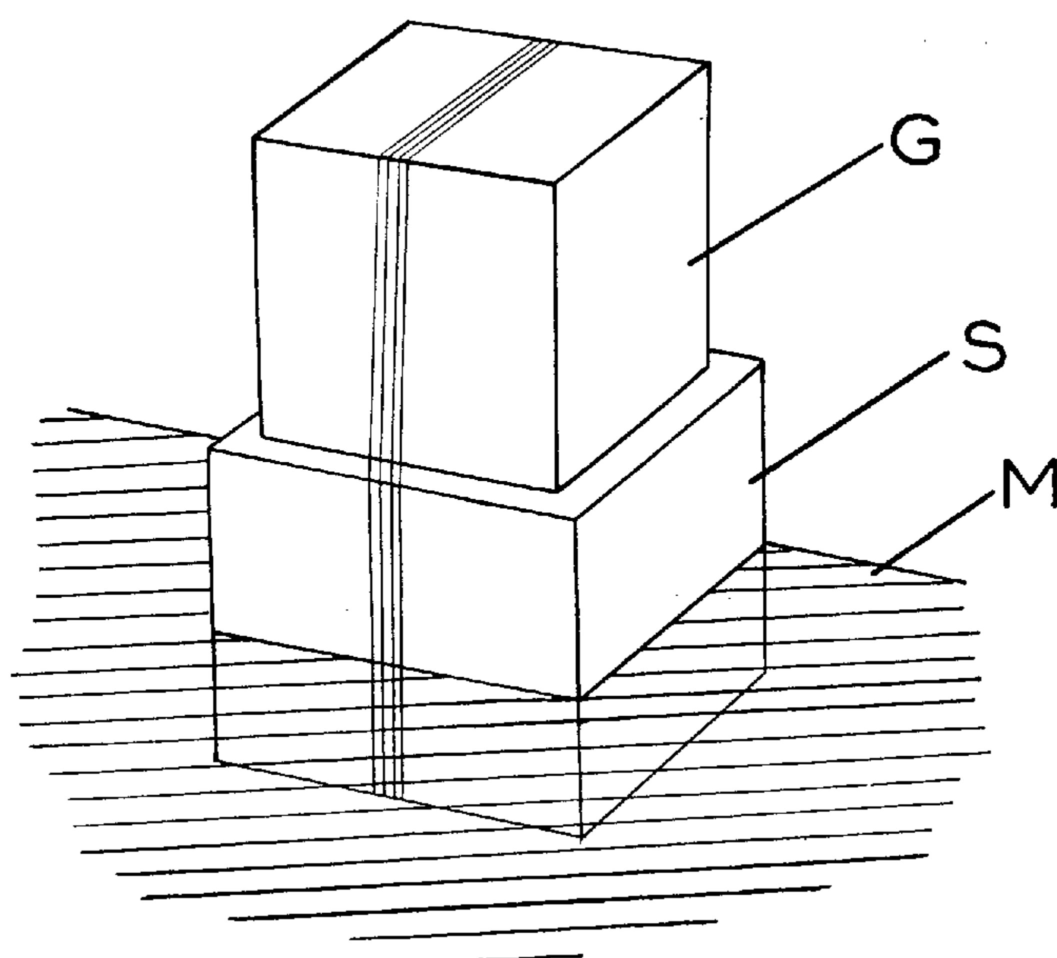


Fig. 1. — Greffe de tissus.

Un fragment d'organe (G) ayant subi un traitement donné est appliqué sur un autre (S) ayant subi un autre traitement. Les deux fragments sont assujettis au moyen d'une ligature, puis placés dans un milieu nutritif (M) d'une manière telle que l'un des deux fragments constituant le sujet (S) soit seul au contact de celui-ci. De cette manière le sujet est soumis à l'action des substances du milieu et de celles pouvant diffuser à partir du greffon (G).

et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique, puis greffés sur des sujets venant d'être prélevés sur des rhizomes, a fourni des résultats différents car les sujets n'ont pas produit de racines. Au contraire les greffons ont donné naissance à d'assez nombreuses racines (41 pour 18 cultures, soit en moyenne 2,3 par explantat).

Tout s'était donc passé comme si la lumière avait provoqué l'élaboration, au sein des tissus, d'un facteur rhizogène pouvant être transmis par greffe mais susceptible d'être utilisé sur place, en cas de culture prolongée préalablement à la greffe.

Les résultats de ces expériences préliminaires nous ont incités à réaliser d'autres essais, en faisant varier le pouvoir d'induction des greffons et la

réceptivité des sujets. Nous avons pensé que tout traitement susceptible d'augmenter le pouvoir rhizogène d'un fragment devait accroître parallèlement sa faculté d'induire des phénomènes de rhizogenèse par greffage. C'est, nous l'avons vu, le cas de la lumière. Mais des phénomènes de rhizogenèse peuvent être induits d'une autre manière. Si l'on place, en effet, des fragments de rhizomes dans un milieu contenant du glucose et dépourvu d'auxine puis qu'après quelques jours on les transfère dans un milieu additionné de 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique on obtient beaucoup

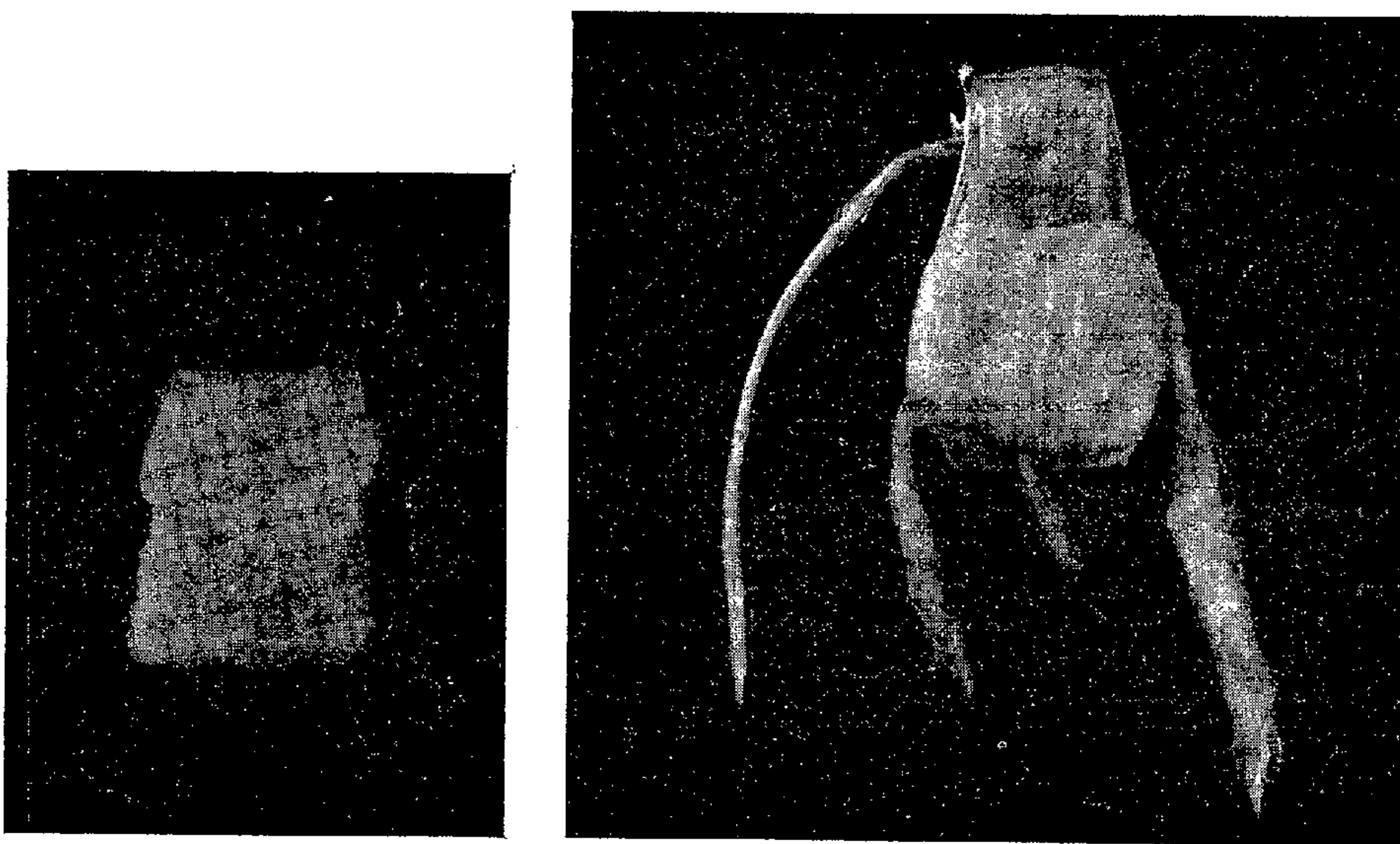


Fig. 2. — Mise en évidence de phénomènes d'induction rhizogène par greffage.
A. Fragment de rhizome de Topinambour ayant été cultivé à l'obscurité dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique. Il n'a pas produit de racines.
B. Fragment identique sur lequel on a greffé un explantat (partie de teinte sombre) ayant été cultivé pendant 6 jours à la lumière dans un milieu contenant 5 % de glucose et dépourvu d'auxine. Après avoir réalisé le greffage, les tissus furent placés à l'obscurité dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique, en les disposant d'une manière telle que seul le sujet soit au contact du substratum. On constate que le sujet (partie claire) a produit trois racines. Le greffon lui-même a produit une racine.

plus de racines que si le traitement auxinique est effectué immédiatement après le prélèvement des explantats. L'induction rhizogénique ainsi obtenue est d'ailleurs renforcée par la lumière.

Nous n'insisterons pas sur ces résultats assez complexes que nous sommes actuellement en train d'analyser et pour le moment nous nous bornerons à retenir le fait qu'ils nous ont suggéré que si l'on soumettait des tissus à des traitements de ce type, capables d'exalter leur pouvoir rhizogène, on devrait accroître leur faculté d'induire la formation de racines par greffage, et peut-être aussi leur réceptivité à l'égard des facteurs rhizogènes transmis par greffage.

Exploitant cette idée, nous avons tout d'abord greffé, sur des fragments venant d'être prélevés dans un rhizome, des explantats ayant été cultivés pendant 6 jours à la lumière dans un milieu contenant 5 % de glucose mais dépourvu d'acide naphtalène-acétique. Nous avons observé la néoformation de 15 racines pour 15 cultures (soit en moyenne une racine par culture) tandis que les témoins constitués par des fragments de rhizomes cultivés à l'obscurité dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique n'ont produit aucune racine (*fig.* 2). Lorsque la durée d'exposition des explantats à la lumière, dans un milieu sucré (5 % de



Fig. 3.

On a greffé deux fragments de rhizomes de Topinambour ayant séjourné au préalable, pendant 6 jours dans un milieu dépourvu d'auxine et contenant 5 % de glucose. Pendant ce séjour, le greffon (à la partie supérieure) avait été soumis à l'action de la lumière, tandis que le sujet était demeuré à l'obscurité. Après greffage les tissus furent cultivés à l'obscurité dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique, en les disposant d'une manière telle que seul le sujet soit au contact de celui-ci. On constate que le sujet a produit cinq racines.

glucose) mais dépourvu d'auxine était portée à 12 jours, leur pouvoir d'induction décelé par greffage sur des fragments venant d'être prélevés, était nul.

Nous avons encore réalisé d'autres essais en utilisant les mêmes types de greffons que précédemment (tissus exposés à la lumière pendant 6 à 12 jours dans un milieu contenant 5 % de glucose mais dépourvu d'auxine) et nous les avons greffés sur des sujets ayant été cultivés dans des conditions identiques mais à l'obscurité. Comme précédemment les tissus greffés

furent maintenus à l'obscurité, dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique.

Lorsque les greffons avaient été exposés au préalable à la lumière pendant 6 jours dans un milieu contenant 5 % de glucose mais dépourvu d'auxine, ils exerçaient une action très nette sur des sujets ayant été cultivés dans les mêmes conditions mais à l'obscurité : les témoins ont, en effet, produit 14 racines pour 6 fragments (en moyenne 2,3 par explantat) tandis que dans le cas des fragments greffés (*fig.* 3) nous avons observé 51 racines pour 16 cultures (moyenne : 3,2). Comme précédemment, aucune action n'a été observée lorsque le greffage avait été réalisé en se servant d'explantats ayant déjà subi 12 jours de culture *in vitro*.

Malgré la netteté des résultats obtenus, nous avons entrepris de les confirmer en réalisant une dernière série d'expériences. Les greffons utilisés dans ces expériences complémentaires avaient été cultivés à la lumière pendant 2, 5 ou 7 jours dans un milieu contenant 5 % de glucose et dépourvu d'auxine. Ils furent greffés sur des sujets ayant séjourné dans le même milieu mais à l'obscurité et, comme toujours, les tissus greffés furent maintenus à l'obscurité dans un milieu contenant 5 % de glucose et 10^{-6} d'acide naphtalène-acétique. Les greffons ayant été exposés 2 jours à la lumière n'ont exercé aucune action rhizogène sur les sujets; ceux ayant été éclairés pendant 5 jours ont manifesté, comme précédemment des propriétés rhizogènes très nettes. Les témoins produisirent en effet 32 racines pour 29 cultures (moyenne : 1,1 racine par explantat) tandis que dans le cas des fragments greffés nous avons observé 66 racines pour 33 cultures (moyenne : 2,0). Une analyse statistique des résultats ([3]) a montré que l'action rhizogène due au greffage était significative ($P = 98,45$ %). Enfin, lorsque les greffons avaient été exposés pendant 7 jours à la lumière, préalablement au greffage, ils manifestèrent également des propriétés rhizogènes. Les témoins produisirent, en effet, 20 racines pour 24 cultures (moyenne : 0,8 par explantat) tandis que les fragments greffés donnèrent naissance à 40 racines pour 29 cultures (moyenne : 1,4). Dans ce cas encore, la différence entre les fragments greffés était significative ($P = 93,7$ %).

Ces expériences ont établi que des phénomènes de rhizogenèse peuvent être induits par greffage et qu'ils font donc intervenir des substances diffusibles. Nous ne pouvons dire pour le moment s'il s'agit d'une action positive, c'est-à-dire si le greffon transmet au sujet une substance rhizogène ou s'il s'agit d'une action négative, c'est-à-dire si le greffon agit en neutralisant ou en absorbant des facteurs d'inhibition contenus dans le sujet.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.

([2]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1514.

([3]) Cette analyse statistique fut réalisée par M. Chablay.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, P. C. B.*, 1re *Section.*)

CANCÉROLOGIE. — *Évolution particulière de la cancérisation du foie par le diméthylaminoazobenzène, chez le Rat sauvage.* Note (*) de M. **Antoine Lacassagne** et Mme **Lucienne Hurst.**

Les lésions hépatiques, produites par le DAB seul chez les rats sauvages, rappellent celles constatées chez les rats domestiqués recevant DAB + cortisone; cela, probablement en raison de l'état permanent de réaction d'alarme chez ces animaux capturés.

L'un de nous, qui assure le service de prophylaxie au Laboratoire des épidémies à la Préfecture de Police, a eu l'idée d'effectuer sur des rats sauvages (*Ratus norvegicus* Lin.), l'expérience de cancérisation hépatique par le jaune de beurre (DAB), que nous étudions depuis plusieurs années chez la variété domestiquée albinos de la même espèce.

1. Ces rats sauvages avaient été capturés par le service de dératisation, au moyen de nasses placées dans des caves et dans des égouts. Ils ont été soumis exactement au même régime que nos rats domestiqués : alimentation exclusive au moyen de boulettes d'un mélange complet mais carencé en protéines et vitamines (dont la formule a été publiée) (2), contenant 0,6 g de DAB par kilogramme.

Les examens macroscopique et microscopique de 24 animaux, morts spontanément ou sacrifiés après de 16 à 163 jours de traitement, nous ont permis de constater que les lésions provoquées dans le foie par le toxique évoluent un peu différemment de celles des rats albinos.

1° A l'autopsie, le foie conserve longtemps une apparence normale. Les lésions ne se manifestent (comme chez les rats domestiqués) qu'à partir de trois mois après le début du traitement, alors que le rapport poids du foie/poids total du corps commence à s'élever. Elles sont caractéristiques : petites taches blanchâtres, un peu nacrées, de contour nettement circulaire en « cocarde », d'un diamètre variant de 2 à 4 mm, et dont le centre a tendance à se déprimer. L'apparition de nouveaux éléments a pour conséquence de revêtir, d'une couche confluente, une portion plus ou moins étendue de la surface d'un ou plusieurs lobes. Il en résulte un aspect que nous n'avions encore jamais rencontré chez les rats domestiqués.

2° Cependant, à l'examen microscopique (*voir* plus loin), ces éléments isolés correspondent à une lésion connue, depuis longtemps signalée mais interprétée différemment par plusieurs auteurs. Opie l'a bien décrite, sous l'appellation de « cholangiofibrose ». Il admet qu'il s'agit d'une hyperplasie de canaux biliaires néoformés, précédant souvent l'apparition de tumeurs; il ne repousse toutefois pas l'opinion d'Edwards et White, qu'il pourrait aussi s'agir d'un processus non néoplasique, les éléments épithéliaux finissant par s'atrophier et disparaître, étouffés par la fibrose.

D'après notre expérience, il nous semble au contraire que c'est le mode de début le plus fréquent des cholangiocarcinomes et des formes mixtes cholangiome-hépatome. L'étude microscopique des étapes de la formation et de l'évolution de cette lésion chez le Rat sauvage révèle certaines particularités.

3° Les premiers changements dans la structure du foie sont relativement précoces. La prolifération cellulaire à partir des conduits biliaires, déjà nette au 16e jour, a été trouvée très avancée au 18e. Le contour des lobules est nettement indiqué. Il ne s'agit pas de cloisons fibroconjonctives (sauf à proximité des foyers d'infestation par des œufs de *Capillaria hepatica* qui parasite assez fréquemment ces animaux). L'encerclement des lobules est dû à une sorte de coulée de petites cellules d'origine biliaire, qui, sans avoir encore acquis la structure de conduits s'infiltrent entre les travées dont elles entraînent la destruction. En même temps, elles se différencient activement en nouveaux hépatocytes, si bien que ce processus aboutit, après deux mois, à la régénération du parenchyme hépatique. Mais une seconde poussée de canaux biliaires édifie d'épaisses cloisons qui séparent les nodules de régénération et s'infiltrent jusque sous la capsule. Il s'agit de véritables tubes, de différents diamètres, à la lumière plus ou moins large et parfois remplie de mucus ou de polynucléaires; ils constituent de petits amas adénomateux.

A l'examen des lésions prélevées vers la fin du 3e mois ou au début du 4e, on peut voir que la transformation maligne de quelques tubes isolés est en train de s'effectuer. Certaines cellules sont devenues plus hautes, de forme prismatique; elles ont un noyau très chromatique, souvent en mitose; leur cytoplasme est fortement basophile. La membrane du tube se rompt, et la multiplication de l'épithélium se fait alors sous forme de lambeaux. Ces éléments actifs de prolifération occupent la périphérie du petit nodule tumoral qui se constitue; ils s'insinuent entre les travées d'hépatocytes, où les vaisseaux sanguins se sont dilatés. Ceux-ci, au contraire, s'atrophient au centre du nodule, entraînant la régression des tubes épithéliaux, à la place desquels se constitue un noyau fibreux. On retrouve donc, ici, la marche de certains épithéliomas cutanés dits « plans cicatriciels ». Les foyers multiples de cette lésion (qui mérite mieux le nom de fibrocholangiocarcinome que celui de cholangiofibrose) envahissent, par leur rapprochement, une large étendue et même la totalité du lobe.

4° Ce qui distingue l'évolution de cette lésion chez le Rat domestiqué, est que ce stade des fibrocarcinomes y est habituellement temporaire. Rapidement, au cours des 4e ou 5e mois le plus souvent, ces foyers sont remplacés par des centres de prolifération de cholangiocarcinomes végétants, à grosses cellules et à marche rapide, se développant à côté d'hépatomes. Chez le Rat sauvage, le cancer s'étend en conservant le stade fibrocarcinome. Un seul hépatome au début a été rencontré chez un rat sacrifié

au 113e jour; il correspondait à un petit nodule rouge, saillant et isolé qui avait été remarqué à distance des lésions « en cocarde ».

2. Nous n'avons pas tardé à écarter l'idée que ce mode particulier d'évolution (aussi bien chez les femelles que chez les mâles) pouvait être la conséquence de la fréquence avec laquelle les foies de ces animaux sont parasités par *Capillaria hepatica.*

Nous avons pensé qu'il s'agissait plutôt d'une manifestation spontanée de la corrélation hypophyse-surrénale-cancer, mise en évidence expérimentalement chez le Rat blanc par Richardson et coll. en 1953. Ces auteurs avaient constaté que l'hypophysectomie empêche que se produisent les altérations classiques du foie, qui conduisent à la cancérisation chez les animaux chroniquement intoxiqués par le DAB. Ils expliquèrent cette protection par l'inhibition des produits de sécrétion du cortex surrénal, consécutive à l'hypophysectomie. Effectivement, l'administration d'ACTH supprime partiellement cette protection (totalement en cas d'association avec l'hormone de croissance). La cancérisation se produit alors chez les hypophysectomisés, mais les tumeurs sont toujours des cholangiocarcinomes (Richardson et coll., 1954). Cependant, l'effet obtenu avec l'ACTH ne put être retrouvé avec les corticoïdes essayés (Robertson et coll., 1954).

De leur côté, Symeonidis et coll. (1954) avaient confirmé le rôle joué par la surrénale : en cas d'adrénalectomie, le carcinogène n'exerce pas non plus ses effets toxiques sur le foie. Plusieurs auteurs ont confirmé cette inhibition, ou tout au moins un retard dans l'apparition et l'aggravation des lésions, à condition qu'il n'existe pas de surrénale accessoire. En revanche, ne fut pas généralement confirmée l'expérience de Symeonidis et coll., consistant à faire atrophier l'adrénocortex par de fortes doses de désoxycorticostérone, et permettant d'aboutir au même résultat de protection qu'avec la surrénalectomie.

Au contraire, Hogh-Ligeti (1955) a constaté que l'administration de cortisone accélère les effets toxiques du DAB et la cancérisation. D'autre part, Boy et Chany (1960) ont décrit un aspect macroscopique particulier du foie des rats blancs, intoxiqués au jaune de beurre et recevant simultanément de la cortisone (traitement qui supprime l'effet bénéfique de l'adrénalectomie). Leur description correspond exactement à celle que nous venons de donner, de l'aspect que présentent à l'autopsie les foies des rats sauvages n'ayant cependant reçu que du DAB.

3. Comment interpréter le fait que le DAB provoque, à lui seul, un type lésionnel qui ne se manifeste chez le Rat domestiqué que sous l'action adjuvante de cortisone ? L'explication nous paraît se trouver dans les constatations des quelques auteurs qui ont étudié comparativement le cortex surrénal des deux variétés de *Ratus norvegicus.* Comme l'a bien établi Mosier (1957), la surrénale est plus volumineuse chez l'animal sauvage, le cortex plus large; les cellules plus grosses contiennent de plus fortes réserves de lipides, d'aldéhydes et de corps cétoniques.

De son côté Woods a reconnu des différences importantes entre les changements produits par les « stress » aigus sur le contenu en acide ascorbique et en lipides du cortex des deux variétés d'animaux. On peut donc penser que les conditions de vie des rats sauvages, leur capture, leur nouvel environnement au laboratoire les maintiennent dans un constant état de réaction d'alarme, avec hyperproduction de cortisone. Pour essayer de confirmer le mécanisme envisagé, nous avons commencé des expériences en associant le DAB avec des inhibiteurs non hormonaux de la biosynthèse des adrénocorticoïdes.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) J. Boy et E. Chany, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3912.
(2) L. Corre, P. L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. franç. Étude Cancer*, 38, 1951, p. 144.
(3) J. E. Edwards et J. White, *J. nat. Cancer Inst.*, 2, 1941, p. 157.
(4) C. Hoch-Ligeti, *Ibid.*, 15, 1955, p. 1633.
(5) H. D. Mosier, *Endocrinol.*, 60, 1957, p. 460.
(6) E. L. Opie, *J. exper. Med.*, 84, 1946, p. 91.
(7) H. L. Richardson, A. C. Griffin et A. P. Rinfret, *Proceed. amer. Assoc. Cancer Res.*, 1, 1953, p. 44.
(8) H. L. Richardson, M. A. O'Neal, C. H. Robertson et A. C. Griffin, *Cancer*, 7, 1954, p. 1044.
(9) C. H. Robertson, M. A. O Neal, H. L. Richardson et A. C. Griffin, *Cancer Res.*, 14, 1954, p. 549.
(10) A. Symeonidis, A. S. Mulay et F. H. Burgoyne, *J. nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 805.
(11) J. W. Woods, *J. Physiol.*, 135, 1957, p. 390.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété locale des ensembles analytiques réels, et les domaines d'analyticité de certaines fonctions continues; application à une équation fonctionnelle.* Note (*) de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. René Garnier.

1. Complément à un théorème de F. Bruhat et H. Cartan sur une propriété locale des ensembles analytiques réels. — 2. Application aux domaines d'analyticité de certaines fonctions continues. — 3. Application à une équation fonctionnelle.

1. On peut compléter comme suit un théorème de F. Bruhat et H. Cartan [1] sur une propriété locale des ensembles analytiques réels.

Théorème 1. — *Soit* Ω *un voisinage ouvert d'un point a de* R^n; *soit* E *un ensemble analytique dans* Ω, *ayant en a un germe de dimension p*; *soit* E' *une partie de* E *dont chaque point soit régulier pour* E *avec la dimension p, et telle que la dimension analytique* [2] *de la partie* E — E' *au point a, si celui-ci y adhère, soit* $< p$. *Alors il existe dans* Ω *une suite décroissante de domaines* U_j $(j = 0, 1, \ldots)$, *d'intersection* $\{a\}$, *telle que* $U_0 \cap E'$ *ait un nombre fini de composantes connexes* A_i, *que chaque intersection* $U_j \cap A_i$ *soit connexe, et que a adhère par arc à chaque* A_i.

Il suffit de le démontrer dans le cas où les composants irréductibles du germe de E en a sont tous de dimension p. On peut alors choisir au voisinage de a dans Ω un même système de coordonnées $x_1, \ldots, x_n$, nulles en a, pour ces différents composants (en nombre fini), auxquels correspondent autant de polynomes distingués irréductibles $P_k(x_{p+1})$, à coefficients en $x_1, \ldots, x_p$, nuls chacun sur une partie localement analytique E_k de E. On raisonne ensuite comme F. Bruhat et H. Cartan [1], en remplaçant le discriminant Δ par une fonction analytique de $x_1, \ldots, x_p$ obtenue en multipliant le discriminant du produit des P_k par une fonction qui s'annule sur le germe en a de E — E'. On remarque qu'on peut prendre le voisinage de a aussi petit qu'on veut, sans que change le majorant trouvé pour le nombre des composantes connexes considérées (*loc. cit.*); le théorème 1 en résulte (le nombre des composantes ne peut pas décroître quand on passe de U_j à U_{j+1}, puisque a adhère à chacune; on peut donc choisir U_0 de telle sorte que ce nombre ne dépende pas de j).

2. Du théorème 1 on déduit le suivant :

Théorème 2. — *Soit h une application continue dans* $Z = R^n$ *d'un ouvert* W *de* R^q; *soit* $c \in W$; *on pose* $h_1(w) = [w, h(w)] \in W \times Z$, $G = h_1(W)$, $a = h_1(c)$. *On suppose l'existence d'un ouvert partout dense* W' *de* W, *et d'un*

ensemble localement analytique $E \subset W \times Z$, *satisfaisant aux conditions que voici :* $G \subset E$; *h est analytique dans* W'; *au voisinage de tout point de* $G' = h_1(W')$, G *coïncide avec* E; *le germe analytique associé* (²) *à* G *en a n'a aucun composant irréductible commun avec le germe analytique associé à* $G - G'$ *en a. Alors il existe dans* W *une suite décroissante de domaines* W_j ($j = 0, 1, \ldots$), *dont l'intersection est* $\{c\}$, *et telle que* $W_0 \cap W'$ *se compose d'un nombre fini de domaines disjoints* B_i, *que chaque intersection* $W_j \cap B_i$ *soit connexe, et que c adhère par arc à chaque* B_i.

Pour le voir, on applique le théorème 1 à un ensemble $\overline{E}$ localement analytique dont le germe en a soit le germe analytique associé à G en a (germe dont chaque composant irréductible a la dimension q), et à une partie E′ de $\overline{E}$ telle que $E' \cap G = \overline{E} \cap G'$. Toute partie connexe de E′ qui rencontre G est incluse dans G′, de sorte que la conclusion du théorème 1 s'applique en y remplaçant E′ par G′. D'autre part, la projection dans W de $G \cap S$ est un domaine, si S désigne un domaine de $W \times Z$. Le théorème 2 en résulte.

3. Considérons, comme dans ma Note précédente (³), les domaines U, V, W de R^q décrits respectivement par u, v, $u + v$ quand (u, v) décrit un certain domaine Δ de $R^q \times R^q$, et des applications *continues* f de U dans $X = R^l$, g de V dans $Y = R^m$, h de W dans $Z = R^n$. Soit D un domaine de $X \times Y \times Z$, tel que $[f(u), g(v), h(u+v)] \in D$ pour tout $(u, v) \in \Delta$. Soit $(x, y, z) \to \Phi(x, y, z)$ une application *analytique* de D dans Z; soit $J(x, y, z)$ son jacobien par rapport à z.

On suppose que $\Phi[f(u), g(v), h(u+v)] = 0$ pour tout $(u, v) \in \Delta$, *et que le lieu* Δ' *des points* (u, v) *tels que* $J[f(u), g(v), h(u+v)] \neq 0$ *est partout dense dans* Δ.

Posons $u + v = \sigma(u, v)$, $W' = \sigma(\Delta')$.

D'après le résultat du nº 2 de ma Note (³), *la fonction h est analytique dans l'ouvert* W′, *partout dense dans* W. On peut préciser que, *pour tout point c de* W, *la fonction h et un voisinage ouvert convenable de c vérifient les hypothèses et par conséquent les conclusions du théorème* 2 ci-dessus (en particulier, W′ est réunion localement finie de domaines).

On se place pour le voir, comme il est loisible [*cf.* la dite Note (³)], dans les conditions suivantes, où $f_1(u)$ désigne le point $[u, f(u)]$ de $U \times X$, et $g_1(v)$ le point $[v, g(v)]$ de $V \times Y$:

$\Delta = U \times V$; $f_1(U)$ [resp. $g_1(V)$] est incluse dans une sous-variété localement analytique X_1 (resp. Y_1), dont la projection dans U (resp. V) est partout de rang q, et dont le germe en chaque point de la partie $f_1(U)$ [resp. $g_1(V)$] est le germe analytique associé (²) à cette partie au même point; l'image de Δ par l'application $(u, v) \to [f_1(u), g_1(v), h(u+v)]$ de Δ dans $X_1 \times Y_1 \times Z \subset U \times X \times V \times Y \times Z$ est incluse dans un domaine D_1 de la variété $X_1 \times Y_1 \times Z$, tel que la projection de D_1 dans $X \times Y \times Z$ soit incluse dans D.

On a alors, à la place de Φ, une application analytique Φ_1 de D_1 dans Z, avec des propriétés analogues. Soit (u_0, v_0) un point de Δ tel que $u_0 + v_0 = c$. Le germe analytique associé ([2]) en ce point à l'application de Δ dans D_1 qu'on vient de considérer est la réunion d'un certain nombre (fini) de composants irréductibles du germe analytique défini par l'annulation de Φ_1, chacun de ces composants correspondant à un ouvert de W', et peut se définir par des équations entre z et $u + v$ ($z \in Z$, $u \in U$, $v \in V$). On obtient bien ainsi, dans $W \times Z$, comme germe analytique associé au graphe de h au point $[c, h(c)]$, la réunion d'un nombre fini de germes irréductibles de dimension q, sur aucun desquels les coordonnées de $w \in W$ ne sont analytiquement liées. Le fait que $J \neq 0$ dans Δ', et $J = 0$ dans $\Delta - \Delta'$, entraîne alors que les hypothèses du théorème 2 sont vérifiées.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) F. BRUHAT et H. CARTAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 988.

([2]) Notions définies dans une de mes Notes antérieures, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1726.

([3]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4413.

ANALYSE HARMONIQUE. — *Moyennes abstraites, moyennes d'opérateurs, moyennes temporelles.* Note (*) de M. **Jean Bass**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On donne une définition abstraite de la notion de moyenne, avec application aux moyennes utilisées en Mécanique quantique et aux moyennes temporelles.

$\mathcal{H}$ est un espace hilbertien abstrait; ψ est un élément *fixé* et *normé* de $\mathcal{H}$; f, g, sont des éléments arbitraires de $\mathcal{H}$; $\langle f, g \rangle$ désigne le produit scalaire de f et g; $\| f \| = \sqrt{\langle f, f \rangle}$ la norme de f.

On considère dans $\mathcal{H}$ une famille spectrale $\mathbf{E}(\lambda)$ d'opérateurs de projection. On désigne par $\alpha(\lambda)$, $\beta(\lambda)$, des fonctions complexes mesurables par rapport à *toute* mesure numérique $\| \mathbf{E}(\lambda) f \|^2$ et de carré sommable par rapport à la mesure particulière $\mu(\lambda) = \| \mathbf{E}(\lambda) \psi \|^2$ (mesure de probabilité normée).

Aux fonctions $\alpha(\lambda)$, $\beta(\lambda)$, les formules

$$\mathbf{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\lambda)\, \mathbf{E}(d\lambda), \qquad \mathbf{B} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta(\lambda)\, \mathbf{E}(d\lambda)$$

font correspondre des opérateurs normaux sur $\mathcal{H}$. $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont commutatifs. A l'ensemble des fonctions $\alpha(\lambda)$ correspond une algèbre $\mathcal{F}(\psi)$ d'opérateurs $\mathbf{A}$. L'ensemble des éléments $f = \mathbf{A}\psi$ constitue un espace de Hilbert $\mathcal{H}'$ sous-espace de $\mathcal{H}$.

Définition de la moyenne du produit $\mathbf{A}.\mathbf{B}$. — Si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ appartiennent à $\mathcal{F}(\psi)$, on appelle moyenne du produit $\mathbf{A}.\mathbf{B}$, dans l'état ψ, le produit scalaire

$$\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B} = \langle \mathbf{A}.\mathbf{B}\psi, \psi \rangle = \langle \mathbf{A}\psi, \mathbf{B}^*\psi \rangle = \langle \mathbf{B}\psi, \mathbf{A}^*\psi \rangle,$$

où $\mathbf{A}^*$ est l'opérateur adjoint de $\mathbf{A}$.

Propriétés de la moyenne. — Par définition, $\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B} = \mathcal{M}\,\mathbf{B}.\mathbf{A}$.

$\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B}$ est linéaire séparément en $\mathbf{A}$ et en $\mathbf{B}$.

La moyenne de $\mathbf{A}.\mathbf{A}^*$ est positive. Elle a pour valeur $\| \mathbf{A}\psi \|^2$.

La moyenne vérifie l'inégalité de Schwarz :

$$|\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B}| \leq \sqrt{\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{A}^*}\sqrt{\mathcal{M}\,\mathbf{B}.\mathbf{B}^*}.$$

Si $\mathbf{A}\psi$ est petit en norme, $\mathcal{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B}$ est petite en valeur absolue, pour tout $\mathbf{B}$ donné.

Moyenne de $\mathbf{A}$. — La définition ci-dessus s'applique à un produit $\mathbf{A}.\mathbf{B}$. Pour définir la moyenne de $\mathbf{A}$, il faut introduire un opérateur $\mathbf{\Omega}$ qui joue dans $\mathcal{F}(\psi)$ le rôle d'unité. C'est un opérateur hermitien tel que

$$\mathbf{\Omega}\psi = \psi.$$

On a alors

$$\langle \mathbf{A}.\mathbf{\Omega}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{\Omega}.\mathbf{A}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{A}\psi, \psi\rangle$$

et l'on peut définir la moyenne de A par

$$\mathcal{M}\mathbf{A} = \mathcal{M}\mathbf{\Omega}.\mathbf{A} = \langle \mathbf{A}\psi, \psi\rangle.$$

On remarquera qu'il est possible de donner un sens à la formule ci-dessus *même si* $\mathbf{\Omega}$ *n'appartient pas à* $\mathcal{F}(\psi)$, c'est-à-dire ne commute pas avec **A**. La moyenne de $\mathbf{A}.\mathbf{\Omega}$ est en effet indépendante de l'ordre des facteurs, car

$$\langle \mathbf{A}.\mathbf{\Omega}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{A}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{A}\psi, \mathbf{\Omega}\psi\rangle = \langle \mathbf{\Omega}.\mathbf{A}, \psi\rangle.$$

Représentation des moyennes. — A l'aide des propriétés des projecteurs $\mathbf{E}(\lambda)$, on vérifie les formules

$$\mathcal{M}\mathbf{A}.\mathbf{B} = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\lambda)\,\beta(\lambda)\,d\mu(\lambda), \qquad \mathcal{M}\mathbf{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\lambda)\,d\mu(\lambda).$$

Cas où **A** *et* **B** *ne commutent pas.* — Supposons que **B** n'appartienne pas à l'algèbre $\mathcal{F}(\psi)$ où **A** est défini. Il est encore possible de définir la moyenne de $\mathbf{A}.\mathbf{B}^*$, mais

$$\langle \mathbf{AB}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{B}\psi, \mathbf{A}^*\psi\rangle.$$

a en général une valeur différente de

$$\langle \mathbf{BA}\psi, \psi\rangle = \langle \mathbf{A}\psi, \mathbf{B}^*\psi\rangle.$$

Il n'est plus possible d'attribuer à $\mathbf{A}.\mathbf{B}$ une moyenne. L'inégalité de Schwarz subsiste cependant sous la forme suivante :

$$|\langle \mathbf{B}\psi, \mathbf{A}^*\psi\rangle| \leq \sqrt{\mathcal{M}\mathbf{A}.\mathbf{A}^*}\,\sqrt{\mathcal{M}\mathbf{B}.\mathbf{B}^*},$$

mais le premier membre ne représente pas une moyenne. On obtient une inégalité plus faible en remplaçant le premier membre par la valeur absolue de la partie réelle ou de la partie imaginaire de $\langle \mathbf{B}\psi, \mathbf{A}^*\psi\rangle$. Si par exemple **A** et **B** sont hermitiens et tels que $\mathbf{B}.\mathbf{A} - \mathbf{A}.\mathbf{B} = i\,\mathbf{I}$, on trouve à l'aide de la partie imaginaire que

$$\sqrt{\mathcal{M}\mathbf{A}.\mathbf{A}^*}\,\sqrt{\mathcal{M}\mathbf{B}.\mathbf{B}^*} \geq \frac{1}{2}.$$

C'est une limitation inférieure du produit des moyennes quadratiques de deux opérateurs n'appartenant pas à la même algèbre $\mathcal{F}(\psi)$.

Exemple 1. — $\mathcal{H}$ est l'espace des fonctions d'une variable x, de carré sommable relativement à la mesure de Lebesgue. Le produit scalaire $\langle f, g\rangle$ est l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} \bar{f}(x)\,g(x)\,dx$. On retrouve l'axiomatique de la *mécanique quantique*.

Exemple 2. — f, g, ψ sont des fonctions complexes du temps t, nulles pour $t < 0$, localement intégrables au sens de Riemann, et telles que,

si $\mathcal{M}$ désigne l'opérateur de *moyenne temporelle*

$$\mathcal{M}(\ \ ) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T (\ \ )\,dt,$$

les moyennes $\mathcal{M}\,|f|^2$, $|\,\mathcal{M}\,|g|^2$, $\mathcal{M}\,|\psi|^2$ existent.

Si l'on considère un ensemble de fonctions $\bar{f}$, g contenant la fonction $f = 1$ et tel que tous les produits moyens $\mathcal{M}\,fg$ existent, cet ensemble constitue un espace vectoriel. On sait [1] que, en adjoignant à cet espace les limites des suites de Cauchy, on obtient un espace vectoriel complet, qui est un espace de Hilbert, relativement au produit scalaire $\langle f,\ g\rangle = \mathcal{M}\,\bar{f}g$. Il joue le rôle de l'espace défini ci-dessus. Il existe des fonctions dont le produit par certains éléments f de $\mathcal{H}'$ na pas de moyenne. Si $\bar{g}$ est une fonction de cette nature, elle n'appartient pas à $\mathcal{H}'$. Le fait que $\bar{f}g$ puisse ne pas avoir de moyenne correspond dans la théorie abstraite aux opérateurs **A**, **B** non commutatifs.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) J. Bass, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3072.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Quasi-continuité des potentiels d'énergie finie par rapport à un noyau consistant.* Note (*) de M. **Bent Fuglede**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On montre que tout potentiel d'énergie finie par rapport à un noyau consistant est quasi continu. Ce résultat est la clef d'une théorie de la capacité extérieure et de la capacitabilité des ensembles analytiques ou sousliniens pour un tel noyau sur un espace localement compact quelconque.

Soit $k = k(x, y)$ un noyau (semi-continu inférieurement) de *type positif* sur un espace localement compact X. On suppose toujours $k \geqq 0$ lorsque X est non compact. Désignons par $\mathcal{E}$ l'espace préhilbertien de toutes les mesures réelles μ telles que l'énergie $\|\mu\|^2$ de μ par rapport à k soit définie et finie, muni du produit scalaire (énergie mutuelle)

$$(\mu, \nu) = \iint k(x, y)\, d\mu(x)\, d\nu(y) = \int U^\nu\, d\mu,$$

où $U^\nu(x) = \int k(x, y)\, d\nu(y)$ signifie le potentiel de la mesure ν. On définit la capacité intérieure d'un ensemble $A \subset X$ par

$$\operatorname{cap} A = \sup_\mu \left(2\int d\mu - \|\mu\|^2 \right) = \sup_\mu \frac{1}{\|\mu\|^2} \left(\int d\mu \right)^2,$$

où μ parcourt l'ensemble $\mathcal{E}_A^+$ de toutes les mesures positives d'énergie finie concentrées sur A ([1]). La capacité extérieure se définit par

$$\operatorname{cap}^* A = \inf_G \operatorname{cap} G \qquad (G \text{ ouvert, } G \supset A),$$

et l'on appelle A *capacitable* si $\operatorname{cap}^* A = \operatorname{cap} A$. Si $k \geqq 0$, cap^* est dénombrablement sous-additive. L'expression *quasi partout* signifie : partout sauf dans un ensemble à capacité extérieure nulle. Une fonction f à valeurs dans $[-\infty, +\infty]$ sera dite *quasi continue* si, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un ensemble F tel que $\operatorname{cap}^* \complement F < \varepsilon$ et que la restriction de f à F soit partout définie, finie et continue (dans le sous-espace F). Un ensemble A sera dit *quasi ouvert* (*quasi fermé*) si, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un ensemble F tel que $\operatorname{cap}^* \complement F < \varepsilon$ et que $A \cap F$ soit ouvert (fermé) relativement à F. Dans toutes ces définitions on peut toujours prendre pour F un ensemble *fermé*. De plus, pour qu'un ensemble A soit quasi fermé, il faut et il suffit qu'il existe pour tout $\varepsilon > 0$ un ensemble fermé $E \subset A$ tel que $\operatorname{cap}^* \left(A \cap \complement E \right) < \varepsilon$. On voit sans peine que, pour qu'une fonction f soit quasi continue, il faut et il suffit que f soit définie et finie quasi partout et que, pour tout nombre réel t, $\{ x \in X : f(x) > t \}$ soit quasi ouvert et $\{ x \in X : f(x) \geqq t \}$ soit quasi fermé. On montre facilement que *tout ensemble quasi ouvert est capacitable.*

Rappelons la définition suivante [(2), p. 167] : Un noyau k de type positif est dit *consistant* si tout filtre de Cauchy Φ sur $\mathcal{E}^+$ pour la structure uniforme *forte*, admettant un point adhérant μ_0 pour la topologie *vague*, converge fortement vers μ_0.

THÉORÈME. — *Tout potentiel* U^μ *d'énergie finie par rapport à un noyau consistant est quasi continu.*

Esquisse de démonstration (au cas $k \geqq 0$). — On peut supposer que $\mu \in \mathcal{E}^+$. Comme U^μ est semi-continu inférieurement et fini quasi partout, il nous reste à démontrer que l'ensemble

$$H = \{x \in X : U^\mu(x) \geqq t\}$$

est quasi fermé quel que soit le nombre réel t, ce qui est évident pour $t \leqq 0$. Pour $t > 0$, considérons les ensembles fermés

$$F_n = \left\{x \in X : U^\mu(x) \leqq t - \frac{1}{n}\right\}.$$

En vertu du lemme ci-dessous, il existe pour $n > 1/t$ des ensembles ouverts $V_n \supset F_n$ tels que

$$\text{cap}^*(H \cap V_n) < \varepsilon . 2^{-n} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots),$$

$\varepsilon > 0$ étant donné. Comme $(V =) \bigcup V_n \supset \bigcup F_n = \complement H$, l'ensemble fermé $E = \complement V$ est une partie de H, et l'on a

$$\text{cap}^*\left(H \cap \complement E\right) = \text{cap}^*(H \cap V) \leqq \sum \text{cap}^*(H \cap V_n) < \varepsilon,$$

ce qui montre que H est bien quasi fermé.

LEMME. — *Au cas d'un noyau consistant, soit* $t > r > 0$, $\mu \in \mathcal{E}^+$, *et posons*

$$H = \{x \in X : U^\mu(x) \geqq t\}, \qquad F = \{x \in X : U^\mu(x) \leqq r\}.$$

Alors, pour tout $\varepsilon > 0$, *il existe un ouvert* $V \supset F$ *tel que* $\text{cap}^*(V \cap H) < \varepsilon$.

La démonstration du lemme reste sur la théorie des mesures capacitaires intérieures développée dans (2).

Applications. — Parmi les conséquences du théorème ci-dessus, signalons l'inégalité fondamentale [due à M. H. Cartan (3) pour le potentiel newtonien) dans l'étude de la capacité *extérieure* et des mesures capacitaires extérieures :

$$\text{cap}^*\{x \in X : U^\mu(x) \geqq t\} \leqq \frac{\|\mu\|^2}{t^2} \qquad (\mu \in \mathcal{E}).$$

L'inégalité correspondante pour la capacité *intérieure* est élémentaire [*cf.* (2), lemme 3.2.2] (ainsi que l'inégalité ci-dessus pour $\mu \geqq 0$). L'extension à la capacité extérieure dans le cas d'une mesure μ réelle a été achevée d'une manière simple dans (2) (lemme 4.3.2) sous l'hypothèse additionnelle

que tout ouvert de X soit un F_σ. En vertu du théorème présent, cette restriction est en fait inutile parce que l'ensemble $\{ x \in X : U^\mu(x) > s \}$ est quasi ouvert et, par suite, capacitable, de sorte que

$$\text{cap}^* \{ x \in X : U^\mu(x) \geqq t \} \leqq \text{cap} \{ x \in X : U^\mu(x) > s \} \leqq \frac{\|\mu\|^2}{s^2} \to \frac{\|\mu\|^2}{t^2}$$
$$\text{pour} \quad s < t, \qquad s \to t.$$

Cela étant, on voit aussitôt que toute la théorie de la capacité extérieure et des mesures capacitaires extérieures [(2), § 4.3-4.5] s'étend au cas d'un noyau consistant sur un espace localement compact *quelconque* (4). En particulier, on voit, à l'aide de la théorie des capacités abstraites due à M. G. Choquet [(5), (6)] que tout ensemble K-analytique est *capacitable* ainsi que [*cf.* (7)] tout ensemble $\mathcal{F}$-souslinien et σ-fini. (Ici $\mathcal{F}$ désigne l'ensemble des parties fermées de X.)

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) On montre facilement que cap A = $\sup \int d\mu$ pour $\mu \in \mathcal{E}_A^+$ et $U^\mu \leqq 1$ *dans le support de* μ [*cf.* par exemple (2), th. 2.5]. Par la capacité (intérieure) de A on entend souvent une autre quantité ($\leqq$ la capacité définie ci-dessus), à savoir : $\sup \int d\mu$ pour $\mu \in \mathcal{E}_A^+$ et $U^\mu \leqq 1$ *dans l'espace entier* X. Évidemment, le théorème de la Note présente subsiste *a fortiori* avec cette dernière notion de capacité. D'ailleurs, les deux notions de capacité coïncident au cas d'un noyau satisfaisant au principe du maximum de M. Frostman.

(2) B. Fuglede, *Acta Math.*, 103, 1960.

(3) H. Cartan, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 73, 1945.

(4) On voit facilement que l'hypothèse dans (2) (lemme 4.2.2) que l'espace X soit normal est en fait inutile.

(5) G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954.

(6) G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959.

(7) B. Fuglede, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Axiomatique des mesures maximales. Application aux cones convexes faiblement complets.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie les structures (E, A, B) où E est un espace vectoriel sur R, A et B deux cones convexes de E. Dans E^* le cone B^0 définit sur le cone A^0 un ordre dont on étudie les éléments maximaux. Les résultats donnent des théorèmes de représentation intégrale dans les cones convexes faiblement complets.

Soient E un espace vectoriel sur R, A et B deux cones convexes pointés $\subset$ E. Deux structures (E, A, B), (E′, A′, B′) sont dites isomorphes s'il existe un isomorphisme vectoriel de E sur E′ qui transforme A en A′, et B en B′.

Axiome 1 : $A + B = E$.

Axiome 2. — *a.* A *est saillant, engendre* E, *et l'espace* E *ordonné par* A *est réticulé* (*opérations* $\smile$ *et* $\frown$).

b. Pour tous $b_1, b_2 \in B$, *on a* $(b_1 \smile b_2) \in B$.

Axiome 3. — *Si l'on pose* $H = B \cap (-B)$, *on a* $A + H = E$.

Nous verrons que l'axiome 1 suffit pour obtenir l'essentiel.

Notations. — Le dual algébrique E^* de E est muni de la topologie faible $\sigma(E^*, E)$; il est faiblement complet. A^0 et B^0 désignent les polaires de A, B; ils définissent sur E^* deux préordres notés respectivement $\leq$ et $\prec$; les éléments de E^* sont appelés *mesures* et notés μ, ν, ... Lorsque $\mu \prec \nu$ et $\nu \prec \mu$, on dit que μ, ν sont équivalentes ($\mu \sim \nu$).

On notera aussi par $\leq$ le préordre sur E associé à A.

Définition 1. — *On appelle* mesure maximale (*resp.* maximale stricte) *toute* $\mu \in A^0$ *telle que* $(\mu \prec \nu;\ \nu \in A^0) \Rightarrow (\mu \sim \nu)$ (*resp.* $\mu = \nu$).

L'ensemble m (E, A, B) des mesures maximales est héréditaire à gauche.

Lemme 1. — $(A + B = E) \Rightarrow$ [*Pour toute* $\mu \in E^*$, $A^0 \cap (\mu + B^0)$ *est compact*].

Théorème 1. — *Si l'axiome* 1 *est vérifié, toute* $\mu \in A^0$ *est majorée par une mesure maximale.*

Définition 2. — *Lorsque l'axiome* 1 *est vérifié on pose, pour tout* $x \in E$ *et toute* $\mu \in A^0$:

$$\hat{\mu}(x) = \inf_{\substack{b \in B \\ x \leq -b}} \mu(-b); \qquad \check{\mu}(x) = \sup_{\substack{b \in B \\ b \leq x}} \mu(b).$$

On a $\check{\mu} \leq \mu \leq \hat{\mu}$; $-\hat{\mu}(x) = \check{\mu}(-x)$; $\hat{\mu} = \mu$ sur $-B$.

Lemme 2. — $\hat{\mu}$ *est une fonction sous-linéaire*; *et* $(\mu \prec \nu) \Rightarrow (\hat{\mu} \geq \hat{\nu})$.

Théorème 2. — *Soit* $\mu \in A^0$ *et supposons l'axiome* 1 *vérifié :*

(1) (μ *est maximale*) $\Leftrightarrow [\hat{\mu}(b) = \mu(b)$ *pour tout* $b \in B]$;

(2) (μ *est maximale stricte*) $\Rightarrow$ ($\hat{\mu} = \mu$ *partout*).

Corollaire. — *Soit* μ *maximale stricte; pour tout* $x \in E$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* b_1, $b_2 \in B$ *tels que*

$$b_1 \leqq x \leqq -b_2 \quad \text{et} \quad \mu(-b_2) - \mu(b_1) < \varepsilon.$$

Introduisons maintenant l'axiome 2.

Théorème 3. — *Lorsque les axiomes* 1 *et* 2 *sont satisfaits, l'ensemble des mesures maximales est un sous-cone convexe de* A^0, *héréditaire à gauche, et réticulé pour son ordre propre.*

Lorsque l'axiome 3 est satisfait, appelons résultante d'une $\mu \in A^0$ l'élément $r(\mu)$ de $(H^*)_+$ égal à la trace de μ sur H. On montre que, pour tout $r \in (H^*)_+$, l'ensemble des $\mu \in A^0$ de résultante r est un convexe compact non vide, d'où une mesure maximale de résultante r. Si pour tout r cette mesure maximale est unique et si, en outre, l'axiome 2 est satisfait, $(H^*)_+$ est réticulé pour son ordre propre.

Exemple 1. — Soit K un convexe compact d'un espace vectoriel topologique (e. v. t.) faible. Si $E = \mathcal{C}(K)$, $A = \mathcal{C}(K)_+$, B = ensemble des fonctions convexes continues sur K, on retrouve des résultats de Mokobodzki présentés récemment par Meyer d'après une idée de Bonsall.

Exemple 2. — Soit X un cone convexe saillant faiblement complet d'un e. v. t. faible V. Soit E le plus petit espace vectoriel de fonctions numériques sur X contenant les formes linéaires continues, et stable par l'opération $f \to |f|$; soit $A = E_+$, et B = ensemble des f convexes de E.

Nous appellerons *mesure conique sur* X toute $\mu \in A^0$, c'est-à-dire toute forme linéaire sur E, qui soit $\geqq 0$ sur E_+. Par exemple, si K est un compact de X et ν une mesure de Radon $\geqq 0$ sur K, la mesure conique μ définie par $\mu(f) = \int f\, d\nu$ pour toute $f \in E$ est dite *localisable* sur K. Il est faux que toute mesure conique soit localisable sur un compact, mais c'est vrai évidemment si X a une base compacte; c'est vrai aussi lorsque X est métrisable.

On appelle *résultante* d'une mesure conique μ tout x éventuel de X tel que $\mu(f) = f(x)$ pour toute $f \in B \cap (-B)$. On montre que toute mesure conique a une résultante et une seule.

La structure (E, A, B) associée au cone X vérifie les axiomes 2 et 3 (donc aussi 1), donc les théorèmes 1, 2, 3 sont applicables ici. En outre, on va pouvoir énoncer un critère d'unicité.

Définition 3. — *Pour toute* $f \in B$, *on pose*

$$\hat{f} = (\inf g) \quad \textit{pour les } g \geqq f \quad \textit{où} \quad g \in -B.$$

Toute $\hat{f}$ est concave et s. c. s.

On montre que pour tout $x \in X$, on a

$$\hat{f}(x) = \sup\left(\sum f(x_i)\right) \text{ pour les familles finies } (x_i) \text{ de points de X telles que } \sum x_i = x.$$

THÉORÈME 4. — *Les énoncés suivants sont équivalents :*

1° X *est réticulé pour son ordre propre;*

2° *L'application* $f \to \hat{f}$ *est positivement linéaire sur* B;

3° *Pour toute* $f \in$ S, *la fonction* $x \to \hat{f}(x)$ *est linéaire sur* X.

4° *Tout point* x *de* X *est résultante d'une mesure unique* μ_x.

Les démonstrations sont parallèles à celles utilisées récemment dans le cas localement compact par Meyer et Choquet [1] ; on montre que $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3 \Rightarrow 4 \Rightarrow 1$.

Remarque. — Tous ces résultats ont été obtenus sans qu'on ait besoin d'utiliser la notion d'élément extrémal du cone X. Les mesures maximales sont « portées » par les ensembles $\{x : \hat{f}(x) = f(x)\}$; la famille de ces ensembles constitue le « bord » de X; reste à savoir quel est le lien précis entre ce bord et l'ensemble des éléments extrémaux.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) P. A. MEYER, *Sur les démonstrations nouvelles du théorème de Choquet*; G. CHOQUET, *Remarques à propos de la démonstration d'unicité de P. A. Meyer*. Ces deux travaux au *Séminaire de Théorie du potentiel*, nos 7 et 8, 1962.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Probabilités et transport parallèle.* Note (*) de MM. **Georges Vranceanu** et **Georges-Georges Vranceanu**, présentée par M. Paul Montel.

Il s'agit de montrer comment on peut associer un transport parallèle à un processus de Markov de multiplicité p à un nombre fini m d'états et à paramètre continu.

C'est en généralisant les équations classiques de Chapman pour une chaîne de Markov simple que O. Onicescu a donné les équations fonctionnelles auxquelles satisfont les probabilités fondamentales d'une chaîne de Markov multiple. En partant de ces équations, R. Theodorescu (1) a donné les équations fonctionnelles — analogues à celles de Chapman-Kolmogorov — auxquelles satisfont les probabilités fondamentales

$$P_{i_1\ldots i_p, k_1\ldots k_p}(s_1, \ldots, s_p; t_1, \ldots, t_p) = P_{ik}(s, t) \qquad (i, k = 1, \ldots, m^p),$$
$$s_1 \leqq \ldots \leqq s_p, \qquad t_1 \leqq \ldots \leqq t_p, \qquad s_i \leqq t_i \qquad (i = 1, \ldots, p)$$

d'un processus de Markov de multiplicité p à un nombre fini m d'états et à paramètre continu.

En écrivant $P^i_k(s, t)$ au lieu de $P_{ik}(s, t)$, ces équations fonctionnelles s'écrivent

$$(1) \qquad P^i_k(s, t) = \sum_j P^i_j(s, u)\, P^j_k(u, t) \qquad (s_i \leqq u_i \leqq t_i).$$

avec les propriétés

$$(2) \qquad P^i_k(s, t) \geqq 0 \qquad P^i_k(s, s) = \delta^i_k, \qquad \sum_k P^i_k(s, t) = 1.$$

En utilisant ces équations, R. Theodorescu a établi les équations différentielles du processus Markov, multiple, équations qu'on peut écrire

$$(3) \qquad \frac{\partial P^i_k(s, t)}{\partial s^\alpha} = \Gamma^i_{j\alpha}(s)\, P^j_k(s, t), \qquad \frac{\partial P^i_k(s, t)}{\partial t^\alpha} = -\, P^i_j(s, t)\, \Gamma^j_{k\alpha}(t),$$

où, dans les seconds membres, on somme par rapport à j et où α, β, γ, δ varient de 1 à p. Quant aux fonctions $\Gamma^i_{j\alpha}(s)$, elles satisfont aux équations aux dérivées partielles

$$(4) \qquad \Gamma^i_{k\alpha\beta}(s) = \frac{\partial \Gamma^i_{k\alpha}(s)}{\partial s^\beta} - \frac{\partial \Gamma^i_{k\beta}(s)}{\partial s^\alpha} + \Gamma^i_{j\alpha}(s)\, \Gamma^j_{k\beta}(s) - \Gamma^i_{k\beta}(s)\, \Gamma^j_{k\alpha}(s) = 0.$$

et satisfont aussi aux conditions

$$(5) \qquad \Gamma^i_{k\alpha}(s) \leqq 0 \quad (i \neq k), \qquad \sum_k \Gamma^i_{k\alpha}(s) = 0.$$

Les équations (3) nous montrent que les probabilités fondamentales $P^i_k(s, t)$ se comportent comme un tenseur mixte contrevariant en i et covariant en k par rapport à la dérivation par rapport aux variables s et aux variables t respectivement, la connexion $\Gamma^i_{j\alpha}(s)$ étant la même dans

les deux cas. En tenant compte des formules (4) il en résulte que le transport parallèle est intégrable. De plus, la connexion doit satisfaire aux conditions (5).

En tenant compte d'un résultat de M. Fréchet, on peut écrire la solution des équations (1) sous la forme

$$(6)\qquad P_k^i(s, t) = \sum_a \mu_a^i(s)\,\lambda_k^a(t), \qquad \sum_a \mu_a^i(s)\,\lambda_k^a(s) = \delta_k^i,$$

ce qui exprime que les $\lambda_k^a(s)$ sont les réciproques du déterminant $|\mu_a^i|$ et les premières équations (3) deviennent

$$(7)\qquad \frac{\partial \mu_a^i(s)}{\partial s^\alpha} = \Gamma_{j\alpha}^i(s)\,\mu_a^j(s), \qquad \sum_a \mu_a^i(s) = 1.$$

Nous avons donc le théorème :

Un processus Markov de multiplicité p à un nombre fini m d'états peut être caractérisé en se donnant m^p vecteurs contrevariants μ_a^i en chaque point d'une variété de dimension p; ces vecteurs subissent un transport parallèle intégrable (7) *où $\Gamma_{j\alpha}^i(s)$ satisfont aussi aux conditions* (5).

Un processus sera dit stationnaire si $\Gamma_{j\alpha}^i$ sont des constantes. En ce cas, en tenant compte des équations (5), nous obtenons

$$(8)\qquad \Gamma_{i\alpha}^i = -\sum_j \Gamma_{j\alpha}^i \qquad (j \neq i);$$

il en résulte que les équations (4) deviennent des équations quadratiques et homogènes dans les composantes $\Gamma_{j\alpha}^i$ $(j \neq i)$. Donc, en tenant compte des équations (5), il en résulte qu'on doit chercher une solution négative d'un système d'équations quadratiques et homogènes.

Pour montrer que les équations (4) et (5) ont toujours des solutions constantes, il suffit de remarquer que ces équations ont des solutions où toutes les $\Gamma_{j\alpha}^i$ sont nulles sauf celles pour lesquelles les indices i, j prennent chacun deux valeurs, disons 1, 2 et α aussi deux valeurs fixes, disons 1, 2.

De même, on peut obtenir une solution particulière des (4) en supposant que nous ayons

$$(9)\qquad \Gamma_{j\alpha}^i = -f_\alpha, \qquad \Gamma_{i\alpha}^i = (n-1)f_\alpha \qquad \left(f_\alpha = \frac{\partial f}{\partial s^\alpha}\right)$$

où f est une fonction croissante des variables $s^1, \ldots, s^p$. En ce cas, on trouve que les probabilités fondamentales sont données par les formules

$$(10)\qquad P_j^i = \frac{1}{n} + \left(\delta_j^i - \frac{1}{n}\right) e^{f(s)-f(t)}$$

et le processus est stationnaire si f est une fonction linéaire.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Bul. ştiinţific, sect. st. mat. fiz.*, 7, n° 3, 1955, p. 763-774 et 775-794 ou *Rev. Math. pures et appl.*, 5, n° 2, 1960, p. 341-362. *Voir* aussi la monographie G. Ciucu et R. Theodorescu, *Processus à liaisons complètes*, Ed. Acad. R. P. R., Bucuresti, 1960 (en roumain).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Détermination des distributions de probabilités dont les marges sont données.* Note (*) de M. **André Nataf**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Le problème de la détermination des distributions de probabilités dont les lois marginales sont données a fait, à notre connaissance, l'objet de travaux de MM. Fréchet [(1), (2)], Gumbel (3), Parzen (4), Sklar (5). Fréchet, dans le cas de deux variables, a établi l'existence d'une infinité de lois à deux dimensions H (x, y) dont les distributions marginales coïncidaient avec deux fonctions de répartition en x et y respectivement données *a priori*. Il a notamment obtenu les bornes supérieure et inférieure en un point x_0, y_0 de H (x, y) en fonction simple des distributions marginales. Cependant il n'était pas donné de forme générale de H (x, y). Gumbel et Parzen ont donné quelques types de lois générales à deux dimensions (n dimensions aussi pour Gumbel) dépendant de paramètres.

Nous nous proposons de donner une forme très générale dans l'espace R^n des fonctions de répartitions totales $H(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ dont les marges sont des fonctions de répartition à une dimension données $F_1(x_1)$, $F_2(x_2)$, ..., $F_n(x_n)$ respectivement.

L'idée très simple qui nous guide est la suivante : étant données deux fonctions de répartition à une variable L (x) et M (ξ) données, on peut trouver une correspondance entre x et ξ qui conserve les probabilités : il suffit d'associer les valeurs de x et de ξ qui donnent la même valeur u comprise entre 0 et 1 à L (x) et M (ξ); ce qui est possible puisque ces valeurs sont uniques, les seules indéterminations se présentant étant relatives aux points de discontinuité de L ou M, ou à leurs paliers.

Donc

$$x = L^{-1}[M(\xi)]. \tag{1}$$

Si nous revenons maintenant aux n variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$, nous allons commencer par considérer une distribution D finie quelconque de masses positives dans un espace $\xi_1, \ldots, \xi_n$, que nous normerons de façon que la masse totale soit égale à l'unité; à D correspondra donc une fonction de répartition $M(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)$ dont on peut déduire des lois marginales $M_1(\xi_1)$, $M_2(\xi_2)$, ..., $M_n(\xi_n)$, telles que

$$M_j(\xi_j) = M(\max\xi_1, \ldots, \max\xi_{j-1}, \xi_j, \max\xi_{j+1}, \ldots, \max\xi_n)$$

De $M_j(\xi_j) = F_j(x_j)$ nous déduisons

$$\left\{\begin{array}{l} \xi_1 = M_1^{-1}[F_1(x_1)], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \xi_j = M_j^{-1}[F_j(x_j)], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \xi_n = M_n^{-1}[F_n(x_n)]. \end{array}\right. \tag{2}$$

Dans ces conditions

$$M(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) = M[M_1^{-1}F_1(x_1), M_2^{-1}F_2(x_2), \ldots, M_n^{-1}F_n(x_n)]$$

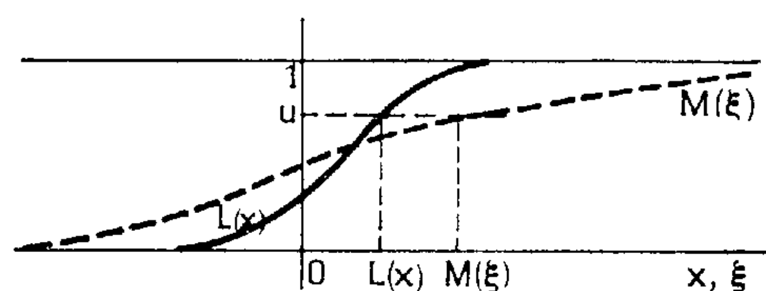
est une fonction de répartition en $x_1, x_2, \ldots, x_n$, $H(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ dont par exemple la loi marginale relative à x_1 est donnée par

$$M[M_1^{-1}F_1(x_1), M_2^{-1}(1), \ldots, M_n^{-1}(1)] = M_1[M_1^{-1}F_1(x_1)] = M_1(\xi_1) = F_1(x_1),$$

ce qui nous fait retrouver la loi marginale donnée *a priori*.

Cette méthode est évidemment générale puisque non seulement on obtient ainsi toujours une fonction de répartition convenable mais que de plus, si l'on considère une fonction de répartition convenable $H(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ on pourra toujours lui faire correspondre une loi $M(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ du type D considéré d'où l'on déduira justement la loi $H(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

La méthode est particulièrement aisée, en vertu de la relation (1) lorsque l'on applique à des lois continues sans palier à partir de marges elles-mêmes



continues sans palier; il suffit de prendre pour D une distribution continue sans palier dans R^n, La méthode semble se prêter aussi à la recherche de conditions supplémentaires imposées aux liaisons entre les variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

L'esprit de la méthode permet d'étudier d'autres problèmes où les marges données sont d'une nature différente. Par exemple, en prenant le cas de R^3 pour fixer les idées, si l'on suppose données les distributions marginales d'une part à une dimension selon Oz et d'autre part à deux dimensions selon le plan xOy on voit qu'il suffit de se donner une distribution dans R^3 se projetant sur xOy selon la distribution donnée pour en déduire ensuite par un changement de variable selon Oz seul une distribution dont la projection sur Oz coïncide avec la distribution donnée.

Cette méthode est également vraisemblablement susceptible de généralisations au moins dans le cas les plus simples lorsque l'on remplace la connaissance des masses de la distribution contenues entre des plans parallèles aux plans de coordonnées, par des masses contenues à l'intérieur d'hypersurfaces emboîtées les unes dans les autres.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) M. FRÉCHET, *Ann. Université de Lyon*, 14 A, 1951, p. 53-77.

(2) M. FRÉCHET, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2426.

(3) GUMBEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2717.

(4) PARZEN, *Modern Probability theory and its applications*, Wiley and Sons, New York-Londres, 1960, p. 278-279.

(5) SKLAR, *Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, 8, fasc. 3, 1959, p. 229-231.

ÉLASTICITÉ. — *Sur les bandes de fréquences associées aux vibrations de respiration d'un cylindre mince.* Note (*) de M. **Gabriel Coupry**, présentée par M. Robert Mazet.

Une expression asymptotique des fréquences a été explicitée pour le cas où le mode est caractérisé par l'existence d'un grand nombre de nœuds circonférentiels. Il apparaît sur cette expression qu'un certain nombre de fréquences propres sont groupées en bandes, c'est-à-dire comprises dans un intervalle de fréquences très étroit. Des expériences effectuées en Laboratoire ont permis de recouper très correctement ce résultat théorique.

Soit un cylindre mince d'épaisseur h, de rayon a et de longueur L. Chaque point de la surface neutre est repéré par les deux coordonnées cylindriques x et θ, comme représenté sur la figure 1. Considérons ici le cas où l'enveloppe est articulée à ses extrémités sur deux cercles rigides dans leur plan. La méthode des « familles de fonctions propres » [1] permet l'explicitation immédiate du vecteur déformation $\vec{s}$ de la surface neutre pour chaque mode propre de vibration :

$$(1) \qquad \vec{s}\begin{cases} U(t)\cos\dfrac{m\pi x}{L}\cos n\theta, \\ V(t)\sin\dfrac{m\pi x}{L}\sin n\theta, \\ W(t)\sin\dfrac{m\pi x}{L}\cos n\theta. \end{cases}$$

Chaque mode est ainsi bien déterminé par les deux paramètres nodaux n et $\mu = m\pi a/L$. Les coordonnées généralisées U, V, W sont finalement calculées, soit par remplacement direct de $\vec{s}$ par son expression (1) dans l'équation de l'élasticité, soit, le plus souvent, par l'emploi des équations de Lagrange.

Le calcul final s'avère assez long, et le recours à des moyens mécanographiques est souvent indispensable. L'emploi de ces outils assez lourds masque le plus souvent l'influence des différents paramètres. Il peut, par conséquent, être utile de disposer d'une expression approchée de la fréquence des différents modes, valable dans la gamme des fréquences généralement intéressantes pour l'ingénieur.

L'hypothèse des coques minces implique *a priori* que l'épaisseur h du cylindre est très faible vis-à-vis de son rayon; c'est-à-dire que le terme $\beta = h^2/12\,a^2$ est très petit devant l'unité. L'équation matricielle aux valeurs propres du troisième ordre définissant les fréquences peut alors être notablement simplifiée si l'on admet qu'on ne s'intéresse qu'à des modes caractérisés par un nombre n de nœuds circonférentiels tel que

$$(2) \qquad \beta n^2 \ll 1.$$

Un processus classique de linéarisation permet alors de trouver l'expression littérale de la fréquence des modes dont la composante de déformation prédominante est la composante radiale

(3) $$f=\frac{R}{2\pi}\sigma,$$

avec

(4) $$\sigma^2=\left[(1-\nu^2)\frac{\mu^4}{(n^2+\mu^2)^2}+\beta(n^2+\mu^2)^2\right]\left(1-\frac{n^2+3,6\mu^2}{(n^2+\mu^2)^2}\right),$$

E étant le module d'Young du matériau, ν son coefficient de Poisson, ρ sa masse volumique, et R ayant pour expression

(5) $$R^2=\frac{E}{\rho a^2(1-\nu^2)}.$$

Les fréquences prévues par la formule (3) ont été confirmées expérimentalement sur un cylindre. La comparaison « calculs-essais » est résumée dans le tableau (I).

TABLEAU I.

Caractère nodal.		Fréquence	
n.	m.	calculée.	mesurée.
3	1	51,26	59,8
4	1	67,85	67,5
2	1	80,50	84,0
4	2	109,07	111,1
5	2	119,84	114,0

Il est possible, par dérivation de la formule (4), d'obtenir la fréquence la plus basse de respiration d'un cylindre :

(6) $$f=\frac{1}{L}\sqrt{\frac{h}{a}}\sqrt{\frac{2E}{\rho\sqrt{12(1-\nu^2)}}}.$$

Cette formule du minimum a été vérifiée (à moins de 7 % près) sur quatre cylindres de dimensions très différentes.

Il a d'autre part semblé utile d'établir les valeurs propres asymptotiques correspondant à des modes caractérisés par un grande nombre de nœuds circonférentiels. Le calcul s'effectue, là encore, par linéarisation, mais cette fois sans autre hypothèse que celle des coques minces.

L'expression asymptotique obtenue est

(7) $$f=\frac{R\sqrt{\beta}}{2\pi}(n^2+\mu^2).$$

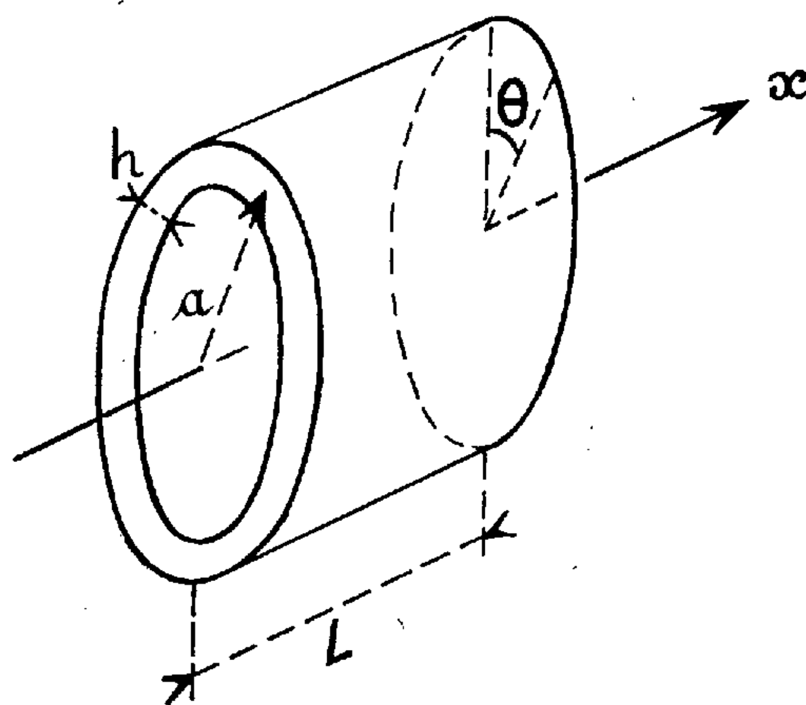
Le phénomène de bande apparaît immédiatement sur cette expression; en effet, introduisant le paramètre :

(8) $$\zeta=\frac{a\pi}{Ln^2},$$

l'expression (7) se met sous la forme

$$f = \frac{R\sqrt{\beta}}{2\pi} n^2 (1 + \zeta^2 m^2). \tag{9}$$

n étant *a priori* supposé grand, f varie très peu quand le nombre de nœuds longitudinaux caractérisé par l'entier m augmente : les modes correspondant au même entier n et tels que $\zeta^2 m^2 \ll 1$ sont compris dans une gamme de fréquence très étroite.



Cette notion de bande a été vérifiée sur les quatre cylindres sur lesquels a été effectuée l'expérimentation. La prévision de la bande s'est avérée excellente à partir de la formule (9), ainsi qu'en témoignent les résultats donnés dans le tableau (II), correspondant à $n = 7$.

TABLEAU II.

	Fréquence	
m.	calculée.	mesurée.
1	302,22	310,2
2	304,21	312,6
3	307,53	316,0
4	311,28	321,1

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 809.

(Direction Résistance des Structures, O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul approché des oscillations tridimensionnelles dans un canal à houle de longueur finie.* Note (*) de M. **Pierre Gaillard**, transmise par M. Henri Villat.

Dans deux Notes antérieures [*cf.* [1], [2]], nous avons présenté la théorie, approchée au second ordre inclusivement près, du phénomène tridimensionnel résultant, dans un canal à houle, de la superposition au premier ordre d'un nombre arbitraire de couples de houles progressives planes de Stokes. Chaque couple se compose de deux ondes de même période, de même amplitude, de directions symétriques par rapport à l'axe du canal et en phase ou en opposition de phase sur cet axe.

Nous étendons ici nos conclusions au cas d'un canal de longueur finie, en prenant en compte les oscillations amorties localisées aux extrémités, où les conditions effectivement imposées ne sont pas ici précisées. Cela permet de représenter notamment l'agitation des eaux dans un ensemble de canaux et de bassins rectangulaires, de profondeurs constantes, soumis à l'action de la houle du large sous une incidence normale ou oblique par rapport à la passe d'entrée. Nous nous proposons d'exposer ci-après les résultats obtenus pour trois types de mouvement :

a. le phénomène irrotationnel;

b. les oscillations ne comportant aucun transport de masse du liquide;

c. celles qui présentent un champ de dérive continue des particules uniquement longitudinal.

Nous expliciterons successivement l'équation cartésienne de la surface libre, le champ du déplacement des particules (à l'aide des variables de repos introduites par R. Miche) les champs de vitesse et de pression dans la masse (en variables d'Euler) et, pour les cas (*b*) et (*c*), le champ tourbillonnaire. Pour simplifier la présentation, nous admettons ici que toutes les ondes sont progressives. Cette restriction est cependant de pure forme : dans le cadre de la théorie linéaire classique, tout couple d'ondes stationnaires peut être représenté en superposant deux couples de houles, de caractéristiques identiques, mais de sens opposés de propagation.

Rappelons que la méthode de calcul est une variante de la méthode des petits paramètres de Poincaré, adaptée aux équations aux dérivées partielles de l'Hydrodynamique notamment par R. Miche, F. Biesel, A. Daubert, G. Chabert d'Hières [*cf.* [3], [4], [5], [6]]. Les variables, le système d'axes de référence et la plupart des notations sont ceux de [1] et [2]. h, a, a_j, λ_j ($\lambda_j = 2\pi/\mu_j$ pour μ_j réel), T_j ($T_j = 2\pi/\nu_j$) désignent respectivement la profondeur d'eau moyenne, la largeur du canal, l'amplitude, la longueur d'onde et la période des houles du $j^{\text{ième}}$ couple; θ_j est l'angle formé avec l'axe du canal par leurs directions de propagation. Dans l'approximation linéaire, μ_j, ν_j et h sont liés par la relation classique d'Airy :

$$\nu_j^2 = g\mu_j \operatorname{th} \mu_j h.$$

Pour des valeurs données de h et T_j, cette équation comporte une racine μ_j réelle et une double infinité de racines imaginaires pures, de valeurs opposées deux à deux. (On peut, sans restreindre la généralité du calcul, faire abstraction des racines de partie imaginaire négative.) Ces valeurs de μ_j correspondent respectivement à la houle plane de Stokes et aux ondes d'amplitude variable avec l'abscisse, généralement stationnaires, observables au voisinage d'un batteur à houle.

Les grandeurs inconnues seront caractérisées par les indices r et s respectivement dans les cas (a) et (b). Par suite de la similitude des solutions relatives à ces deux types de mouvement, celles-ci seront exposées simultanément et en premier.

Notations. — On introduit les paramètres et les variables suivants :

$$\mu_{1j}=\mu_j\cos\theta_j=\rho_{1j}\mu_j;\qquad \mu_{2j}=\mu_j\sin\theta_j=\rho_{2j}\mu_j;\qquad \mu_{2j}=k_j\frac{\pi}{2a};\qquad k_j \text{ entier} \gtrless 0;$$

$$\sigma_{p,j,k}=\mu_{pj}+\varepsilon_p\mu_{pk};\qquad \varepsilon_p=\pm 1\quad (p=1,2);\qquad \sigma_{3jk}=\mu_j+\varepsilon_2\mu_k;\qquad \varepsilon_3=\pm 1;$$

$$\Gamma_{jk}=\sqrt{\sigma_{1jk}^2+\sigma_{2jk}^2};\qquad \tau_{1jk}=\nu_j+\varepsilon_1\nu_k;\qquad \varphi_{jk}=\varphi_j+\varepsilon_1\varphi_k;$$

$$w_{1j}=\mu_{1j}x_0-\nu_j t-\varphi_j;\qquad u_{2j}=\mu_{2j}(y_0+a);\qquad u_{3j}=\mu_j(z_0+h);$$

$$u_{qjk}=u_{qj}+\varepsilon_n u_{qk};\qquad q=2,3;\qquad w_{1jk}=w_{1j}+\varepsilon_1 w_{1k};$$

$$\Psi_{jk}=\varepsilon_3-\varepsilon_1\rho_{1j}\rho_{1k}-\varepsilon_2\rho_{2j}\rho_{2k};$$

$$\Phi_{1jk}=\Psi_{jk}\frac{(\nu_j^2+\varepsilon_1\nu_j\nu_k+\nu_k^2)\operatorname{ch}\sigma_{3jk}h-g\dfrac{\mu_j\nu_j+\varepsilon_1\varepsilon_3\mu_k\nu_k}{\tau_{ijk}}\operatorname{sh}\sigma_{3jk}h}{\tau_{1jk}^2\operatorname{ch}\Gamma_{jk}h-g\Gamma_{jk}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}h};$$

$$\pi_{1jk}=\Psi_{jk}\frac{\nu^2(2+\varepsilon_1)\operatorname{ch}\sigma_{3jk}h-\dfrac{1}{2}g\sigma_{3jk}\operatorname{sh}\sigma_{3jk}h}{2\nu^2(1+\varepsilon_1)\operatorname{ch}\Gamma_{jk}h-g\Gamma_{ik}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}h};$$

$$\Omega_{1jk}=\nu^2\frac{(1+\varepsilon_1)(\Psi_{1jk}\operatorname{ch}2\mu h+\Psi_{2jk})-2}{2\nu^2(1+\varepsilon_1)\operatorname{ch}\Gamma_{jk}h-g\Gamma_{jk}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}h};\qquad l_{2j}=\begin{cases}1 & \text{si } \mu_{2j}\neq 0,\\ 0 & \text{si } \mu_{2j}=0;\end{cases}$$

$$\Phi_F(x_0,y_0,z_0,t)=\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j}\sum_{\varepsilon_1\varepsilon_2}B_{jk}\cos(\varpi_{1jk}x_0-\tau_{1jk}t-\varphi_{jk})\cos\varpi_{2jk}(y_0+a)\operatorname{ch}\varpi_{3jk}(z_0+h).$$

Avec ces notations, $\sigma_{n,j,k}$ par exemple peut prendre les valeurs $(\mu_{nj}+\mu_{nk})$ et $(\mu_{nj}-\mu_{nk})$. Ψ_{1jk} et Ψ_{2jk} sont les valeurs de Ψ_{jk} relatives à $\varepsilon_3=+1$ et $\varepsilon_3=-1$ respectivement. $\pi_{1,1,j,k}$, $\Omega_{1,1,j,k}$, $\Gamma_{1,j,k}$ désignent celles de π_{1jk}, Ω_{1jk}, Γ_{jk} relatives à $\varepsilon_1=+1$. D'autre part, ϖ_{1jk}, $\varpi_{2,j,k}$, $\varpi_{3,j,k}$ et $\tau_{1,j,k}$ jouent des rôles analogues à $\mu_{1,j}$, $\mu_{2,j}$, μ_j et ν_j.

Équation cartésienne de la surface libre. — Pour les deux types de mouvement considérés ici, l'équation cartésienne de la surface libre est la suivante :

$$z_{SL}(x,y,t)=\sum_{j=1}^{n}a_j\cos(\mu_{1j}x-\nu_j t-\varphi_j)\cos\mu_{2j}(y+a)$$

$$+\sum_{j=1}^{n}\frac{a_j^2\mu_j}{4\operatorname{sh}2\mu_j h}\Big\{\rho_{1j}\cos 2(\mu_{1j}x-\nu_j t-\varphi_j)$$

$$\times \left[\rho_{1j} (\operatorname{ch} 2\mu_j h + 1) + \frac{1 + 2\rho_{1j}^2 - 2\rho_{2j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j h}{2 \operatorname{th} \mu_j h \coth 2\mu_{1j} h - \rho_{ij}} \right]$$

$$+ \quad \cos 2\mu_{2j}(y + a) [\rho_{2j}^2 (\operatorname{ch} 2\mu_j h + 1) - l_{2j}]$$

$$+ \quad \cos 2(\mu_{1j} x - \nu_j t - \varphi_j) \cos 2\mu_{2j}(y + a) [\operatorname{ch} 2\mu_j h + 1] \left(1 + \frac{3}{2 \operatorname{sh}^2 \mu_j h} \right) \Bigg\}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k}{8 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cos(\sigma_{1jk} x - \tau_{1jk} - \varphi_{jk}) \cos \sigma_{2jk}(y + a)$$

$\nu_j \neq \nu_k$ |
$$\times \Bigg\{ -\sum_{\varepsilon_3} \left[\left(\frac{\varepsilon_1 \mu_j \nu_k + \varepsilon_2 \mu_k \nu_j}{\tau_{1jk}} \Psi_{jk} - \varepsilon_3 \sigma_{3jk} \right) \operatorname{sh} \sigma_{3jk} h + \Gamma_{jk} \Phi_{1jk} \operatorname{sh} \Gamma_{jk} h \right]$$

$\nu_j = \nu_k$, $\mu_j \neq \mu_k$ |
$$- \sum_{\varepsilon_3} \left[\sigma_{3jk} \left(\varepsilon_3 - \frac{1}{2} \Psi_{jk} \right) \operatorname{sh} \sigma_{3jk} h + \Gamma_{jk} \pi_{1jk} \operatorname{sh} \Gamma_{jk} h \right]$$

$\nu_j = \nu_k = \nu$, $\mu_j = \mu_k = \mu$ |
$$- [\mu \Psi_{2jk} \operatorname{sh} 2\mu h + \Gamma_{jk} \Omega_{1jk} \operatorname{sh} \Gamma_{jk} h] \Bigg\}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j} B_{jk} \cos(\varpi_{1jk} x - \tau_{1jk} t - \varphi_{jk}) \cos \varpi_{2jk}(y + a) \operatorname{sh} \varpi_{3jk} h.$$

Dans ces formules, le $\sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2}$ désigne la somme de tous les termes distincts obtenus en donnant aux ε_1, ε_2 les valeurs ± 1. Ainsi un terme précédé de ce symbole représente en fait $2^2 = 4$ autres terme distincts.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) P. GAILLARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2184.
(2) P. GAILLARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 540.
(3) R. MICHE, *Ann. Ponts et Chaus.*, 114, 1944, p. 25-61.
(4) F. BIESEL, *La Houille blanche*, 7, p. 372-376.
(5) A. DAUBERT, *Pub. scient. et techn. Min. Air*, n° 375.
(6) G. CHABERT D'HIÈRES, *La Houille blanche*, 2, 1960, p. 153-163.
(7) T. H. HAVELOCK, *Phil. Mag.*, 7e série, 18, 1929, p. 569.
(8) F. BIESEL, *La Houille blanche*, 1951, p. 975.
(9) K. TAKANO, *La Houille blanche*, 3, 1960, p. 247-267.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la propagation d'ondes de discontinuité dans les fluides ionisés.* Note (*) de M. **Jean Ferrandon**, transmise par M. Maurice Roy.

Le fluide parfait (pression p, masse volumique ρ, vitesse $\vec{V}$), supposé en outre non polarisable et infiniment conducteur, est plongé dans un champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$ lentement variable. Ses mouvements de la classe $\rho = h(p)$ sont, en variables d'Euler, coordonnées orthonormées, système M. K. S. A., définis par les équations :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial x_i} V_i + \rho \frac{\partial V_i}{\partial x_i} = 0, \tag{1}$$

$$-\frac{dp}{d\rho}\operatorname{grad}\rho + \frac{1}{\mu_0}(\operatorname{rot}\vec{B}) \wedge \vec{B} = \rho\left(\frac{\partial\vec{V}}{\partial t} + V_i \frac{\partial\vec{V}}{\partial x_i}\right), \tag{2}$$

$$\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\vec{B} \wedge \vec{V}) = 0, \tag{3}$$

$$\operatorname{rot}\vec{E} + \frac{\partial\vec{B}}{\partial t} = 0, \tag{4}$$

qui constituent, entre les fonctions ρ, $\vec{V}$, $\vec{E}$, $\vec{B}$ des coordonnées x_i et du temps t, un système *normal*, dont la structure entraîne pour ces grandeurs divers modes de propagation par *ondes de discontinuité*.

La surface d'onde (θ) d'équation $\theta(x_i, t) = 0$, de normale unitaire $\vec{n}$, se propage dans le champ des variables d'Euler avec la célérité $\mathfrak{a} = -(1/h)(\partial\theta/\partial t)$, $[h^2 = (\partial\theta/\partial x_i)(\partial\theta/\partial x_i)]$. Les grandeurs électromagnétiques $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont supposées continues au passage de (θ), tandis que leurs dérivées premières y subissent les sauts $\delta(\partial\vec{E}/\partial x_i)$ (resp. $\vec{B}$), $\delta(\partial\vec{E}/\partial t)$ (resp. $\vec{B}$), caractérisés par les deux vecteurs discontinus $\vec{e}$ et $\vec{b}$, nécessairement de la forme

$$\delta\frac{\partial\vec{E}}{\partial x_i}(\text{resp. }\vec{B}) = \vec{e}\,n_i(\text{resp. }\vec{b}), \qquad \delta\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}(\text{resp. }\vec{B}) = -\vec{e}\,\mathfrak{a}(\text{resp. }\vec{b}). \tag{5}$$

Les grandeurs mécaniques ρ et $\vec{V}$ donnent lieu aux distinctions essentielles suivantes :

1. La surface (θ) est une *onde d'accélération* si les fonctions ρ et $\vec{V}$ demeurent continues à son passage $(\delta\rho = 0,\ \delta\vec{V} = 0)$, tandis que leurs dérivées premières y subissent les sauts caractérisés par le scalaire r et le vecteur $\vec{\varphi}$ et nécessairement de la forme

$$\delta\frac{\partial\rho}{\partial x_i}(\text{resp. }\vec{V}) = r\,n_i(\text{resp. }\vec{\varphi}); \qquad \delta\frac{\partial\rho}{\partial t}(\text{resp. }\vec{V}) = -r\,\mathfrak{a}(\text{resp. }\vec{\varphi}). \tag{6}$$

Faisant subir aux équations (1) à (4) l'opération δ, compte tenu de (5) et (6) et par introduction de la célérité de la surface d'onde relative au fluide : $\mathcal{C} = \mathcal{A} - \vec{V}.\vec{n}$, il vient

$$\vec{n} \wedge \vec{e} = \vec{b}\,\mathcal{A}, \tag{7}$$

$$r = \frac{\rho}{\mathcal{C}}\vec{v}.\vec{n} \tag{8}$$

$$\vec{b} = \frac{1}{\mathcal{C}}\left[(\vec{v}.\vec{n})\vec{B} - (\vec{B}.\vec{n})\vec{v}\right], \tag{9}$$

$$\left[\mu_0\rho\mathcal{C}^2 - (\vec{B}.\vec{n})^2\right]\vec{v} + \left[(\vec{B}.\vec{v})(\vec{B}.\vec{n}) - B^2(\vec{v}.\vec{n}) - \mu_0\rho p'(\vec{v}.\vec{n})\right]\vec{n} + (\vec{v}.\vec{n})(\vec{B}.\vec{n})\vec{B} = 0. \tag{10}$$

La discussion des équations (7) à (10) conduit aux conclusions suivantes :

1° La surface d'onde (Θ) est toujours *transversale* pour les discontinuités électromagnétiques et n'est pas nécessairement *longitudinale* pour les discontinuités mécaniques qu'elle transporte.

2° Divers types d'ondes d'accélération sont alors à considérer selon la situation relative des vecteurs $\vec{v}$, $\vec{n}$, $\vec{B}$.

a. Les vecteurs $\vec{v}$, $\vec{n}$, $\vec{B}$ sont colinéaires :

$$\mathcal{C}^2 = p' = \mathcal{C}_s^2, \qquad r = \frac{\rho v}{\mathcal{C}}, \qquad \vec{n} \wedge \vec{v} = 0, \qquad \vec{b} = \vec{e} = 0.$$

Il s'agit d'une *onde sonique* (Θ_s) se propageant avec la célérité $\mathcal{C}_s$ discontinuitaire et longitudinale pour $\vec{v}$.

b. Les vecteurs $\vec{v}$, $\vec{n}$, $\vec{B}$ sont indépendants; deux cas à distinguer :

$$(b_1) \quad \vec{B}.\vec{n} \neq 0, \qquad \vec{v}.\vec{n} = 0, \qquad \vec{B}.\vec{v} = 0, \qquad r = 0, \qquad \vec{b} = -\frac{\vec{B}.\vec{n}}{\mathcal{C}}\vec{v}, \qquad \mathcal{C} = \frac{\vec{B}.\vec{n}}{\sqrt{\mu_0\rho}},$$

$$(b_2) \quad \vec{B}.\vec{n} = 0, \qquad \vec{v}.\vec{n} = 0, \qquad \vec{B}.\vec{v} \neq 0, \qquad r = 0, \qquad \vec{b} = 0, \qquad \mathcal{C} = 0.$$

Le premier consiste en une *onde aéromagnétique* (Θ_a), discontinue pour $\vec{v}$ et $\vec{b}$ colinéaires et $\vec{e}$ orthogonal à $\vec{n}$ et aux précédents, transversale pour ces trois vecteurs, se propageant avec la célérité $\mathcal{C}_a = B/\sqrt{\mu_0\rho}$ suivant la direction de $\vec{B}$. Le second est une *onde-cloison stationnaire*, discontinue pour le seul vecteur $\vec{v}$ et transversale.

c. Les vecteurs $\vec{v}$, $\vec{n}$, $\vec{B}$ sont coplanaires : à toute direction de propagation $\vec{n}$, correspondent deux *ondes mixtes* en ce que leurs caractères participent de ceux des ondes soniques et aéromagnétiques, discontinue pour $\vec{v}$, $\vec{b}$ et $\vec{e}$ orthogonal aux précédents, transversale pour $\vec{b}$ et $\vec{e}$, de célérités :

$$\left.\begin{matrix}\mathcal{C}'_m \\ \mathcal{C}''_m\end{matrix}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\mathcal{C}_s^2 + \mathcal{C}_a^2 \mp \sqrt{(\mathcal{C}_s^2 + \mathcal{C}_a^2)^2 - 4\mathcal{C}_s^2\mathcal{C}_a^2\cos^2\alpha}\right]^{\frac{1}{2}},$$

$(\alpha = \overrightarrow{B}, \vec{n})$ et, par suite, telles que :

$$0 < \mathcal{C}'^2_m \leq \min(\mathcal{C}_s, \mathcal{C}_a) < \max(\mathcal{C}_s, \mathcal{C}_a) < \mathcal{C}''^2_m \leq \mathcal{C}^2_s \mathcal{C}^2_m.$$

2. La surface (θ) est une *onde de choc* si les fonctions ρ et $\overrightarrow{V}$ sont discontinues à son passage $(\delta\rho = \mathcal{R},\ \delta\overrightarrow{V} = \overrightarrow{\mathcal{V}})$. Il résulte des équations (1) et (2), dans lesquelles la force électromagnétique demeure finie et apporte par conséquent une contribution nulle à l'impulsion, que la propagation de l'onde de choc s'effectue indépendamment des phénomènes électromagnétiques dont le fluide est le siège. Mais l'équation (3) montre que ces derniers sont cependant influencés par toute variation brusque de la vitesse fluide, c'est-à-dire par le passage de l'onde de choc (θ). Compte tenu de (5), elle donne en effet : $\vec{b} = (1/\mathcal{A})\,\vec{n} \wedge (\overrightarrow{B} \wedge \vec{n})\ \mathcal{V}$. Enfin, l'équation (4) montre que $\vec{e} = (\vec{b} \wedge \vec{n})\,\mathcal{A}$.

Ainsi, toute onde de choc discontinue et longitudinale pour $\overrightarrow{V}$ est discontinue et transversale pour grad $\overrightarrow{B}$, $\partial\overrightarrow{B}/\partial t$, grad $\overrightarrow{E}$, $\partial\overrightarrow{E}/\partial t$.

(*) Séance du 25 juin 1962.

ASTRONOMIE. — *Mesure du diamètre de Mercure à l'occasion de son passage devant le Soleil, le 7 novembre* 1960. Note (*) de MM. **Henri Camichel** et **Jean Rösch** (1), présentée par M. André Danjon.

L'amélioration de la connaissance du diamètre de Mercure est d'autant plus souhaitable que la valeur actuellement admise conduit à une densité élevée de la planète, à laquelle on ne peut accorder de signification cosmogonique avant confirmation par des observations plus précises.

Nous avons répondu aux recommandations du Président de la Commission pour l'Étude des Planètes de l'Union Astronomique Internationale à l'occasion du passage du 7 novembre 1960 en mettant en œuvre, à l'Observatoire du Pic du Midi, les deux techniques considérées comme les plus sûres : la mesure au micromètre à double image, déjà largement utilisée dans ce but, et la méthode photométrique, proposée depuis longtemps par Hertzsprung mais jamais encore appliquée.

1. *Mesures au micromètre à double image.* — Elles ont été faites au moyen d'un micromètre à lame de spath inclinable (Lyot) associé à un objectif de 21,5 cm d'ouverture et 315,5 cm de longueur focale, le Soleil étant observé après affaiblissement du faisceau par réflexion vitreuse et traversée d'un filtre rouge. Deux séries obtenues à 70 et 78° de distance zénithale ont donné pour la valeur du diamètre à la distance d'observation (0,6754 U. A.) respectivement 9″90 et 9″53, toutes deux avec une erreur probable de ± 0″03.

2. *Mesures par la méthode de Hertzsprung.* — On mesure photoélectriquement les flux traversant un trou de diamètre connu percé dans un écran placé sur une image du Soleil, le trou étant centré soit sur l'image de Mercure, soit sur une région du Soleil non occultée. Le complément à l'unité du rapport de ces flux est égal au carré du rapport ρ du diamètre de l'image de Mercure au diamètre du trou. La turbulence atmosphérique n'affecte pas les mesures, pourvu qu'elle ne fasse pas déborder l'image de Mercure hors du trou, dont le diamètre doit donc être choisi suffisamment grand. Nous avons employé l'objectif de 38 cm de diamètre et 604,0 cm de longueur focale de l'Observatoire de Toulouse, avec un photomultiplicateur E. M. I. et un millivoltmètre enregistreur. Le diamètre du trou équivalait angulairement à 17″ environ, pour un diamètre de Mercure de l'ordre de 10″.

Les variations de brillance d'un point à l'autre de la photosphère peuvent ne pas être négligeables à cette échelle angulaire; la vitesse d'entraînement est donc réglée de façon que l'instrument suive le mouvement du Soleil; on centre le trou sur l'image de Mercure et l'on enregistre le courant photoélectrique jusqu'à ce qu'il ait atteint une valeur stable, le déplacement de Mercure devant le Soleil ayant fait sortir son image hors du trou. L'opération a été répétée 16 fois entre 14 h 54 m T. U. et 16 h 20 m T. U.

On constate que le courant a des fluctuations importantes (de l'ordre de ± 5 %) lorsque le trou couvre entièrement ou partiellement l'image de Mercure, et se stabilise parfaitement sur le Soleil non occulté. La reproduction de l'expérience en laboratoire en vue de l'étalonnage a permis d'établir avec certitude que la structure granulaire de la photosphère ne jouait aucun rôle dans ces fluctuations, et qu'elles étaient essentiellement dues à la turbulence atmosphérique qui, même lorsqu'on a centré le trou sur l'image de Mercure, déforme suffisamment cette image pour la faire empiéter parfois sur le bord du trou : le courant est toujours supérieur ou égal à ce qu'il serait sans turbulence, et il faut utiliser dans les calculs non un *tracé moyen* au travers des fluctuations, mais leur *enveloppe inférieure*. Deux autres particularités confirment ce fait; d'une part, on observe souvent une remontée importante de cette enveloppe, qui revient ensuite à un niveau normal : c'est que pendant toute la durée de ce phénomène, l'image de Mercure a débordé du trou; d'autre part, dans les quatre dernières passes, sans que l'allure des enregistrements paraisse altérée, le rapport des flux avec et sans Mercure, stable jusque là, s'élève notablement : c'est qu'alors la distance zénithale atteint et dépasse 85° et que l'image de Mercure est en permanence étalée sur un diamètre supérieur à celui du trou.

Ces quatre dernières mesures éliminées, on remarque que la répartition des douze autres est très dissymétrique; elles se groupent vers les valeurs fortes du rapport et sont plus dispersées vers les valeurs faibles. C'est encore une indication que certaines d'entre elles sont légèrement affectées par la turbulence atmosphérique, qui peut faire décroître, mais non croître, le rapport mesuré. Alors que la moyenne arithmétique donne $\rho^2 = 0{,}3669$, le tracé d'un histogramme ou l'élimination des trois valeurs les plus faibles conduisent à $\rho^2 = 0{,}3710$ avec une erreur probable de $\pm\,0{,}0007$ sur la moyenne.

Pour passer au diamètre angulaire de Mercure, nous avons utilisé deux procédés :

a. On reproduit le phénomène en laboratoire en projetant avec un grandissement connu (à ± 0,1 % près) des disques calibrés obtenus par meulage de billes d'acier et l'on calcule le rapport du diamètre du trou à celui de chacun des disques. L'erreur probable constatée est de ± 0,25 %.

b. On projette sur le trou, dans le même système, l'image d'une lame de rasoir qu'on déplace de quantités connues devant un fond uniformément éclairé, et l'on mesure pour chaque position le flux admis dans le trou; on en déduit son diamètre à ± 0,1 % près.

Ces deux méthodes ont fourni des valeurs identiques à moins de 0,1 % près. On en tire, pour le diamètre de Mercure à la distance d'observation, $9'',99 \pm 0'',02$. Un trou de plus grand diamètre aurait en principe été préférable; cependant, l'incertitude qui en résulte quant à la valeur la plus probable du rapport des aires n'est pas déterminante, la principale cause d'erreur résidant dans la mesure du diamètre du trou; une technique

métrologique plus poussée permettrait sans doute d'atteindre une précision finale du millième sur le diamètre de Mercure.

Discussion. — En présence des trois valeurs obtenues, séparées par beaucoup plus que les erreurs probables, on doit penser à un effet systématique, explicable dans l'emploi du micromètre à double image. Soit l'image d'un disque dont les bords sont étalés par les effets atmosphériques et instrumentaux, selon un profil symétrique par rapport au point d'éclairement moitié du maximum, lequel coïncide pratiquement avec le bord géométrique. Sur une double image dans laquelle la distance des centres égale le diamètre géométrique, une courbe isophote voisine du maximum se compose de deux cercles *non tangents* raccordés par un « ligament ». L'observateur aura donc tendance à rapprocher les deux images, et à sous-estimer le diamètre. D'ailleurs, la mesure des diamètres des satellites de Jupiter au micromètre à double image (Dollfus) donne des nombres plus faibles que les autres méthodes (Camichel), et de même les mesures antérieures de Mercure au micromètre à double image (P. Muller, phase gibbeuse; A. Dollfus, passage du 14 novembre 1953) donnent des valeurs plus faibles que la méthode de Hertzsprung; enfin les résultats des deux séries rapportées ci-dessus sont dans l'ordre inverse des distances zénithales.

Il nous paraît donc légitime de retenir comme la plus probable la valeur obtenue par la méthode de Hertzsprung. Ramenée à la distance unité, et associée à la masse donnée par Rabe, elle conduit à une densité un peu inférieure à celle de la Terre :

Diamètre apparent à la distance 1 : $6'',75 \pm 0'',02$; *densité*: $5,30 \pm 0,04$.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) Ce travail a été fait avec la collaboration de M. F. Chauveau.

RADIOASTRONOMIE. — *Observation de Messier* 82 *à* 1430 MHz. Note (*) de M. **Jean Heidmann**, transmise par M. André Danjon.

L'ascension droite, le flux et une limite supérieure de la largeur de la radiosource associée à la galaxie Messier 82 ont été obtenus à 1430 MHz avec le miroir de Nançay. Les caractères exceptionnels de M 82 en font peut-être le type d'un genre nouveau de radiogalaxie.

Mesures. — La galaxie Messier 82 (NGC 3034) a été observée avec la partie actuellement construite du grand radiotélescope de Nançay, dont les caractéristiques principales sont données dans une Note récente ([1]). 21 passages ont été enregistrés au début de 1962; leur moyenne est donnée sur la figure 1 sous forme de points représentant les températures d'antenne intégrées de 30 en 30 s de temps sidéral. La courbe représente la moyenne de quatre passages de *Cas A* réduite à la déclinaison de M 82 et ramenée à la même amplitude et à la même dérive que celles obtenues pour M 82.

Ascension droite. — Le temps sidéral de passage de M 82 déduit des points de la figure 1 est 9 h 52 m 38 s $\pm$ 4 s. La correction de l'instrument en ascension droite a été établie d'autre part ([2]) à l'aide d'une formule d'origine géométrique à quatre paramètres déterminés par *Hyd A*, la Lune, *Cas A* et *Boo A*. L'extrapolation de cette formule à la déclinaison de M 82 semble justifiée et donne une correction de (8 $\pm$ 1) s. La réduction à l'équinoxe 1950,0 donne alors pour ascension droite de la source : 9 h 51 m 44 s $\pm$ 4 s. Le résultat est porté sur la figure 2 en *Ny*. Le système de coordonnées a été tracé à l'aide des étoiles AGK_2 69° 428 et 70° 380. Les contours de la galaxie sont inspirés des trois photographies de l'Atlas de Hubble ([3]). Les positions de NGC 3034 ([4]), de la source 3 C-231 ([5]) et de la source mesurée par Lynds (*Ly*) à 750 MHz ([6]) sont également indiquées.

Largeur en ascension droite. — Les lobes obtenus sur *Cas A*, *Boo A* et *Cyg A* ont été étudiés; ils coïncident sensiblement et permettent de définir le lobe de l'antenne, la largeur de ces sources étant connue par les mesures interférométriques de Lequeux faites à la même fréquence ([7]). Selon la figure 1, il semble improbable que M 82 élargisse le lobe de l'antenne de plus que 10 %; sa largeur en ascension droite peut donc être jugée inférieure à un demi-lobe, soit 10′.

Intensité. — La température d'antenne mesurée pour M 82 est 1,5°K. L'étalonnage de l'antenne est encore assez mal connu, cela étant dû à ce qu'il varie avec la déclinaison, du fait même de la méthode de pointage. Cependant, en nous référant aux intensités mesurées d'autre part à 1420 MHz ([7]), les enregistrements obtenus sur *Tau A*, *Cyg A* et *Boo A* nous ont permis d'estimer la densité de flux de M 82 à environ $8 \cdot 10^{-26}$ W/m^2.Hz;

cette valeur, en définitive basée sur *Cyg A* = 1500.10⁻²⁶ W/m².Hz à 1420 MHz, est proche de celle trouvée par Goldstein (8).

Discussion. — M 82 est une galaxie remarquable sous plus d'un rapport. En plus de son caractère *Irr II* (9) son spectre radio est le plus plat connu parmi les galaxies, avec un indice spectral — 0,2 (6). Très récemment, une polarisation optique atteignant 15 % a été mesurée, indiquant l'existence d'un champ magnétique dipolaire galactique général (10).

La position obtenue à 1430 MHz peut coïncider avec quatre points remarquables :

1° la grande bande obscure à 9 h 51 m 45 s;

2° le centre optique apparent;

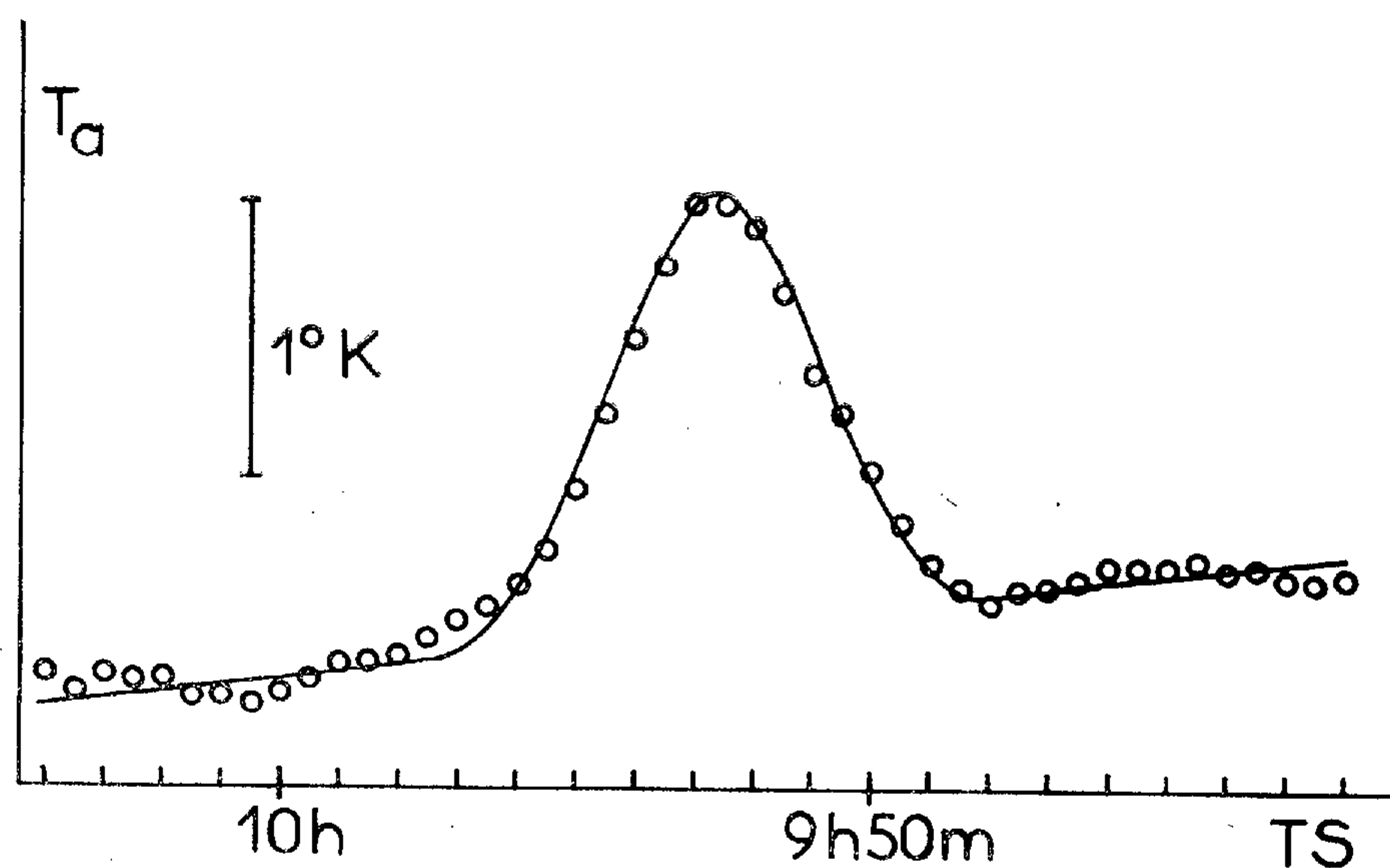


Fig. 1.

3° le centre magnétique qu'on peut, selon la photographie d'Elvius (10), situer à 9 h 51 m 42 s;

4° le centre de rotation, qui cependant est encore assez mal défini; il semble, en effet, que la comparaison des mesures de vitesses radiales optiques et en raie 21 cm situe ce centre plus vers l'Ouest (11); de nouvelles études spectroscopiques seraient sous ce rapport très désirables.

La brillance de M 82 à 1430 MHz la situe nettement au-dessus des galaxies normales, même si son diamètre est aussi grand que 10′. En effet, la brillance de M 31 à 1400 MHz est de l'ordre de 0,2°K (12), tandis que pour M 82 la brillance est, si l'on suppose la source circulaire, au minimum de 20°K, soit 100 fois plus que pour M 31.

Sur ondes métriques M 82 pouvait encore sembler être une galaxie normale, son indice radio n'étant pas tellement négatif; en effet, le flux de 3 C-231, très probablement associé à M 82, est donné égal à $(12 \pm 3).10^{-26}$ W/m².Hz (5), ce qui conduit à un indice radio

$m_r - m_{pg} = -0{,}35$ en prenant la magnitude photographique selon Holmberg [13], sans correction d'absorption interne.

De même l'émission en raie 21 cm [11] donne un rapport masse d'hydrogène sur luminosité égal à 0,38 en unités solaires, valeur comparable à celles obtenues pour les galaxies normales [14].

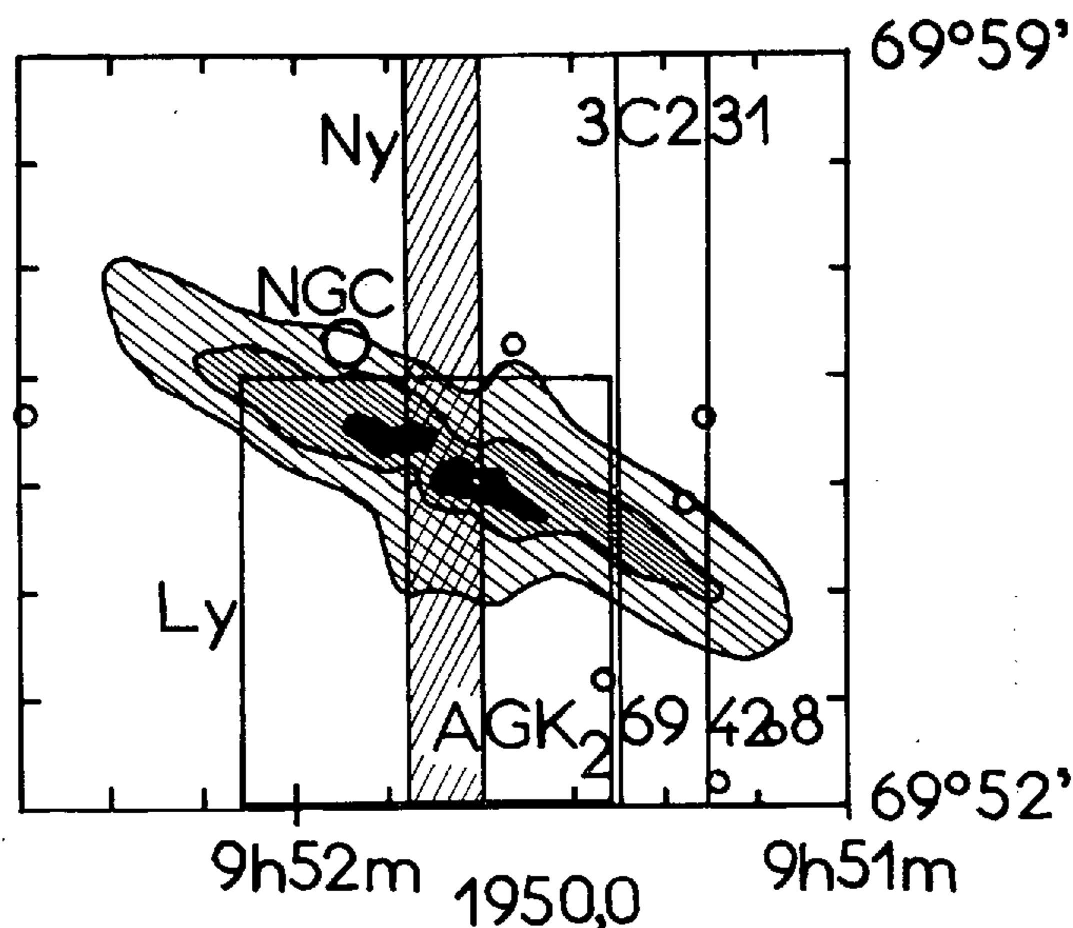


Fig. 2.

C'est donc dans le domaine optique, polarimétrique surtout, et dans le domaine des ondes décimétriques que M 82 révèle ses propriétés remarquables, propriétés qui en font peut-être le type d'un genre nouveau de radiogalaxie ou de galaxie. Il semble qu'il serait intéressant d'entreprendre l'étude d'autres galaxies *Irr II*.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) A. Boischot, M. Ginat et I. Kazès, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2527.
(2) A. Boischot et J. Polossat (sous presse).
(3) *Hubble Atlas of galaxies*, A. R. Sandage, 1961.
(4) J. L. E. Dreyer, *Mem. Roy. Ast. Soc.*, 1888.
(5) D. O. Edge et al., *Mem. Roy. Ast. Soc.*, 68, 1959, p. 37.
(6) C. R. Lynds, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 659.
(7) J. Lequeux, *Ann. Astroph.* (sous presse).
(8) S. J. Goldstein, *A. J.*, 67, 1962, p. 171.
(9) E. Holmberg, *Medd. Lunds Obs.*, 2, n° 128, 1950.
(10) A. Elvius et J. S. Hall, 110e réunion de l'American Astronomical Society (*Sky and Telescope*, 28, 1962, p. 254).
(11) L. Volders et J. A. Högbom, *B. A. N.*, 15, 1961, p. 307.
(12) C. R. Lynds, *Pub. N. R. A. O.*, 1, 1961, p. 112.
(13) E. Holmberg, *Medd. Lunds Obs.*, 2, n° 136, 1958.
(14) J. Heidmann, *B. A. N.*, 15, 1961, p. 314.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la détermination du fond continu des étoiles de type G.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons utilisé l'Atlas spectrophotométrique d'Utrecht pour étudier systématiquement l'influence du pouvoir de résolution des spectrographes sur la détermination du fond continu des étoiles G.

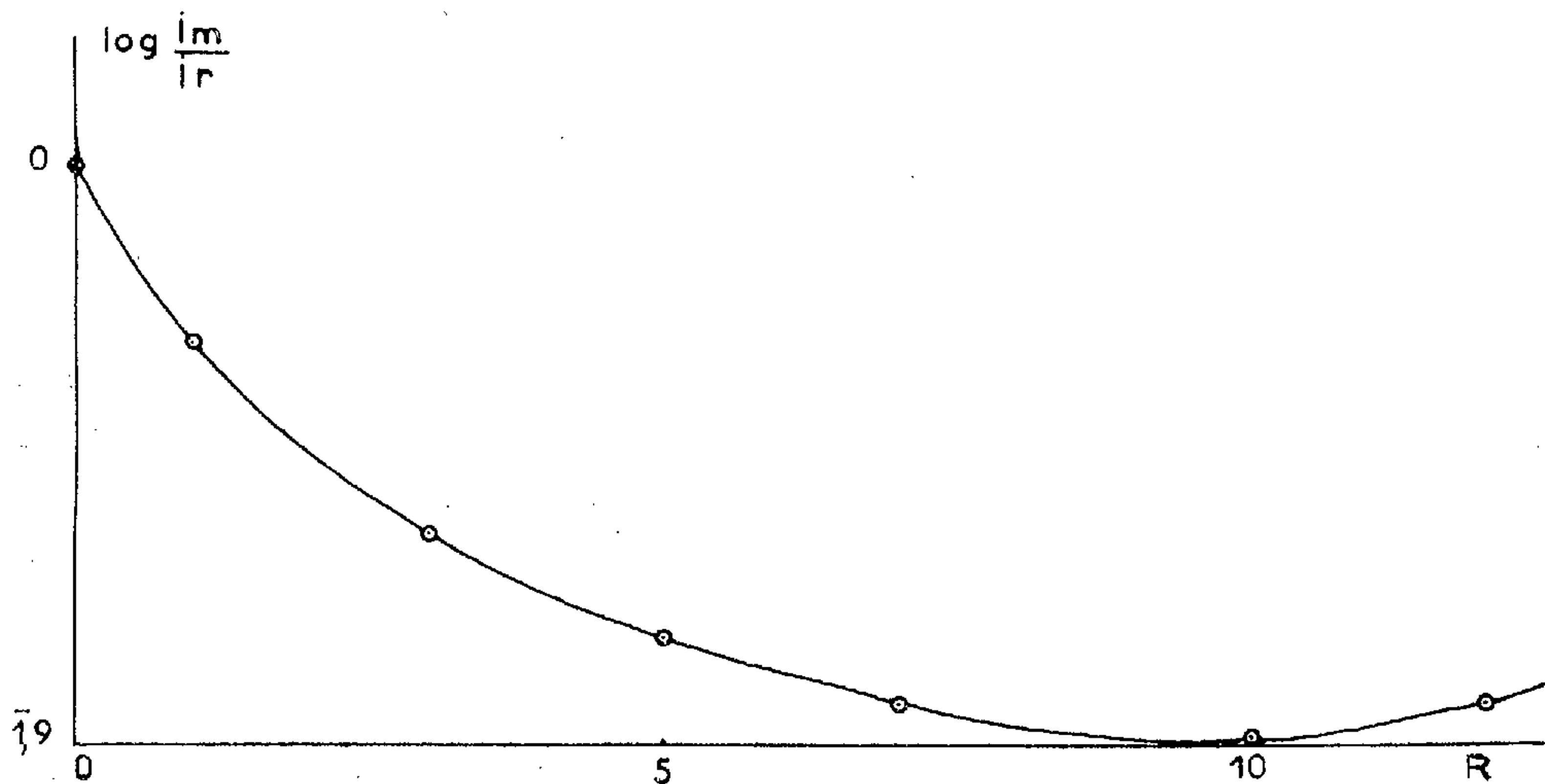
Reprenant l'étude que nous avions faite pour une étoile de type F 2 (β cas) et qui avait été exposée dans une Note antérieure [1], nous avons utilisé l'Atlas spectrophotométrique solaire d'Utrecht pour déterminer, par le calcul, l'influence du pouvoir de résolution des spectrographes sur la détermination du fond continu des étoiles de type G_0 (Type du Centre du Soleil).

Ce travail, fait avec un matériel et des moyens différents du précédent, a entièrement confirmé les résultats que nous avions établis.

La résolution est limitée, dans les spectrographes stellaires usuels, par la largeur qu'il est nécessaire de donner à la fente d'entrée pour des raisons de luminosité. Elle varie de 5 à 25 Å suivant les cas.

Dans les régions du spectre qui constituent des « fenêtres » pour le fond continu, c'est-à-dire où les raies sont le moins nombreuses, nous avons relevé les intensités tous les 1/20 d'angström, soit tous les millimètres sur l'Atlas spectrophotométrique.

Puis nous avons fait la « moyenne glissante » de ces intensités pour 20, 60, 100, 140, 200 et 300 points; nous entendons par là que nous faisons la moyenne des 140 premiers points par exemple, puis nous ajoutons le 141e et retranchons le premier, et ainsi de suite, dans une région du spectre débordant très largement les « fenêtres ». Nous faisons ainsi, en quelque sorte, une convolution de l'image du spectre par l'image de la fente d'entrée, en négligeant évidemment la diffraction sur cette image.



Nous reconstituons ainsi le spectre qu'on obtiendrait avec des résolutions de 1, 3, 5, 7, 10, 12 et 15 Å, avec un nombre de points presque égal à celui du spectre initial.

Pour chacune de ces résolutions, nous repérons l'intensité maximale I_M dans le spectre à faible résolution. L'indice M indique qu'il s'agit du spectre reconstitué par la « moyenne » glissante.

Enfin, nous comparons avec la valeur de l'intensité maximale I_R dans le spectre à forte résolution, qui est pratiquement égale à 1 dans la région des « fenêtres ».

Ce travail comportait de nombreux calculs numériques. Ils ont été faits sur la machine électronique CAB 500 de la Faculté des Sciences de Besançon.

Les résultats confirment entièrement ceux que nous avions donnés antérieurement dans le cas des étoiles F 2. Ceux que nous donnons ici sont relatifs à la région bleue-violette ($\lambda = 4\,000$ Å) où l'effet des raies est maximal.

Ils sont rassemblés dans le tableau I et illustrés par la figure où nous avons porté en ordonnée $\log(I_M/I_R)$ en fonction de la résolution R en angströms.

TABLEAU I.

R(Å).....	1.	3.	5.	7.	10.	12.	15.
$\frac{I_M}{I_R}$..........	0,933	0,864	0,831	0,808	0,797	0,801	0,786
$\log\frac{I_M}{I_R}$.......	$\bar{1}$,970	$\bar{1}$,936	$\bar{1}$,919	$\bar{1}$,907	$\bar{1}$,901	$\bar{1}$,903	$\bar{1}$,895

Nous retrouvons les résultats indiqués pour les étoiles F 2 :

1° Le rapport I_M/I_R décroît très vite dès que le pouvoir de résolution n'est plus très grand.

2° Il atteint pratiquement un palier au-delà de 6 Å.

3° Ici encore, nous avons observé une très légère montée du rapport I_M/I_R au-delà de 10 Å. Il est curieux de retrouver ce phénomène inexpliqué avec un matériel entièrement différent de celui qui a été utilisé pour l'étoile F 2.

4° L'ordre de grandeur du rapport I_M/I_R montre que l'effet de résolution sur la détermination du fond continu est loin d'être négligeable. Dès que la résolution n'est pas excellente, nous devons prévoir une correction de l'ordre de 0,10 en logarithmes sur les intensités, dans la région bleue-violette.

5° Nous avons procédé à la même étude pour d'autres « fenêtres » situées dans la région visible du spectre. La correction est de plus en plus faible à mesure que la longueur d'onde augmente.

Nous consacrerons une prochaine publication à l'incidence de ce travail sur la détermination des gradients spectrophotométriques.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 76.

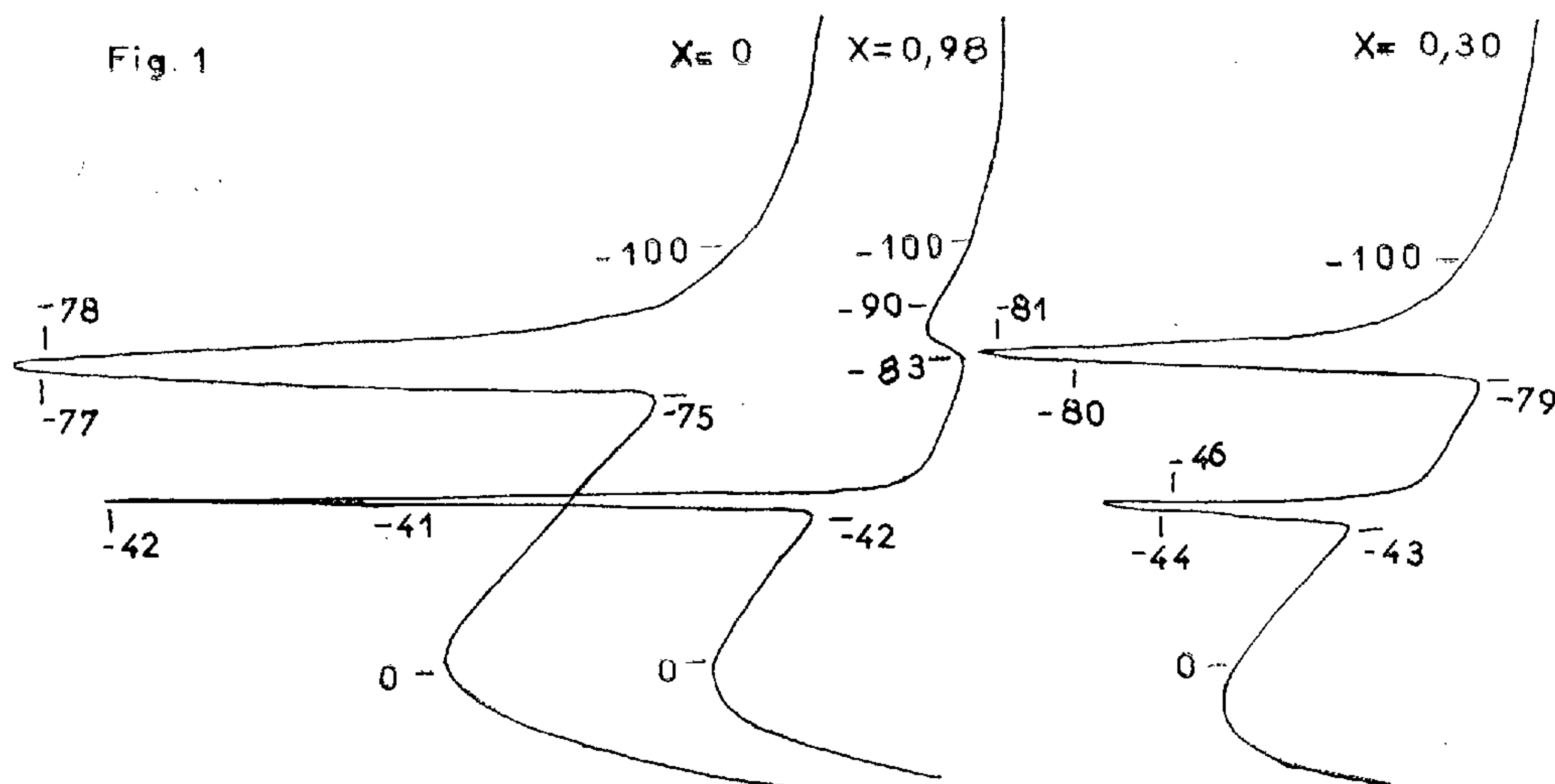
(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Variations, avec le degré d'hydratation, des anomalies thermiques, à basse température, des cristaux de nitrate de cobalt.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Une étude par analyse thermique montre que l'aspect et l'importance des anomalies thermiques observées, à basse température, pour des cristaux de nitrate de cobalt, dépendent de leur degré d'hydratation.

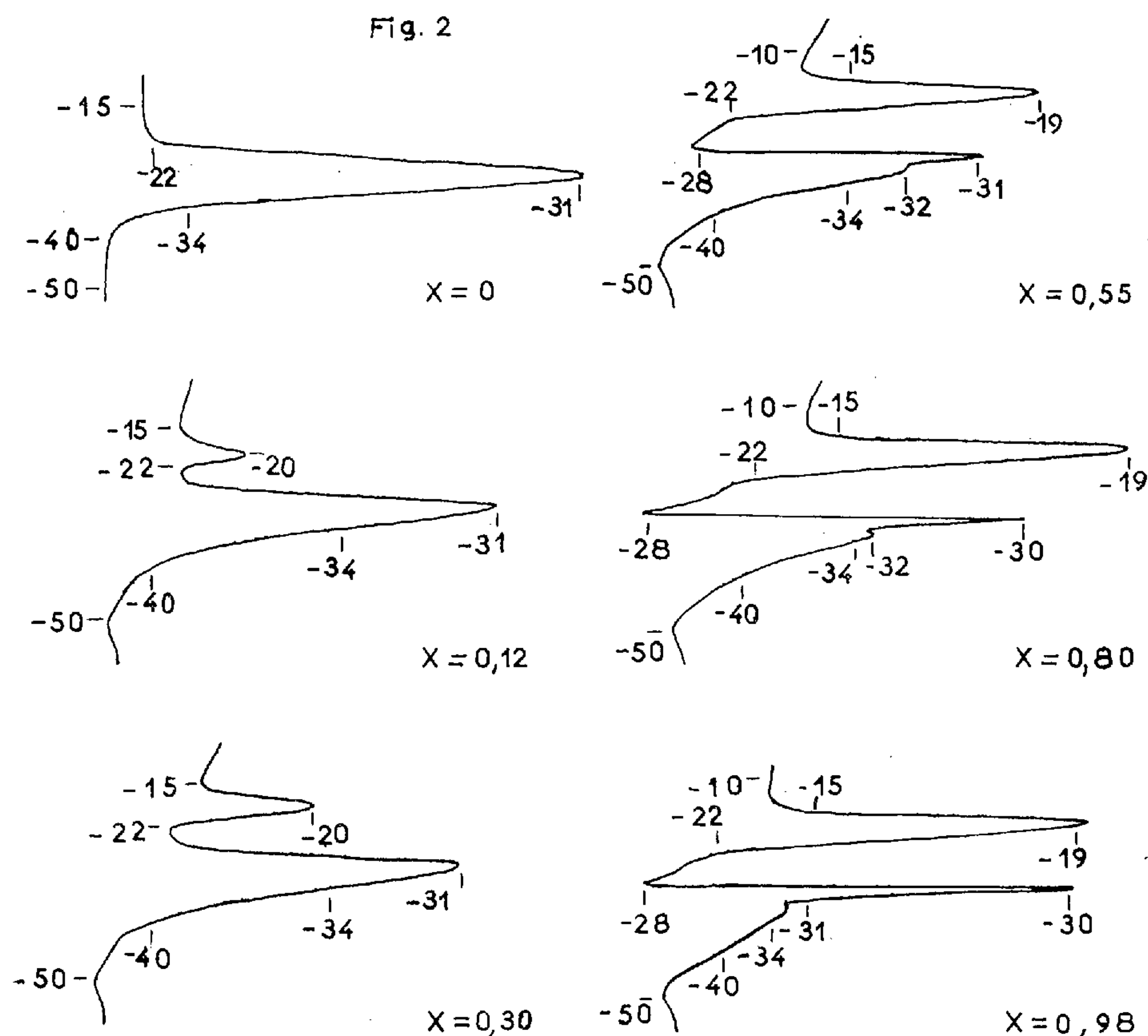
On a déjà signalé l'existence d'anomalies thermiques, à basse température, pour les cristaux de nitrate de cobalt [1]. Nous avons été amenés, au cours d'une étude plus détaillée de ce corps, à mettre en évidence l'influence des variations d'hydratation du sel sur la position et la grandeur des anomalies observées. Nous avons opéré par analyse thermique sur des cristaux de nitrate de cobalt « pour analyse » provenant de plusieurs livraisons de deux fournisseurs. Chaque échantillon est soumis à un seul cycle thermique entre + 25 et — 170°C.

Les courbes obtenues pour les divers échantillons bruts présentaient de légères différences. Pour chaque échantillon, l'addition avant le début du cycle de quantités connues d'eau provoque des modifications marquées des courbes d'analyse, ainsi que le représentent les figures 1 et 2. Ainsi l'addition d'eau fait apparaître, au refroidissement, aux environs de — 42°C, une anomalie thermique (dégagement de chaleur) dont l'importance est fonction de la quantité d'eau ajoutée. L'absence ou la présence de cette anomalie est l'une des différences observées initialement entre les divers échantillons. Des remarques similaires peuvent être faites pour les courbes de réchauffement. Ceci conduit à expliquer les différences initiales entre les courbes par une différence du degré d'hydratation des cristaux avant



addition d'eau et à adopter comme échantillons de référence, les échantillons pour lesquels, l'anomalie située vers — 42°C disparaît.

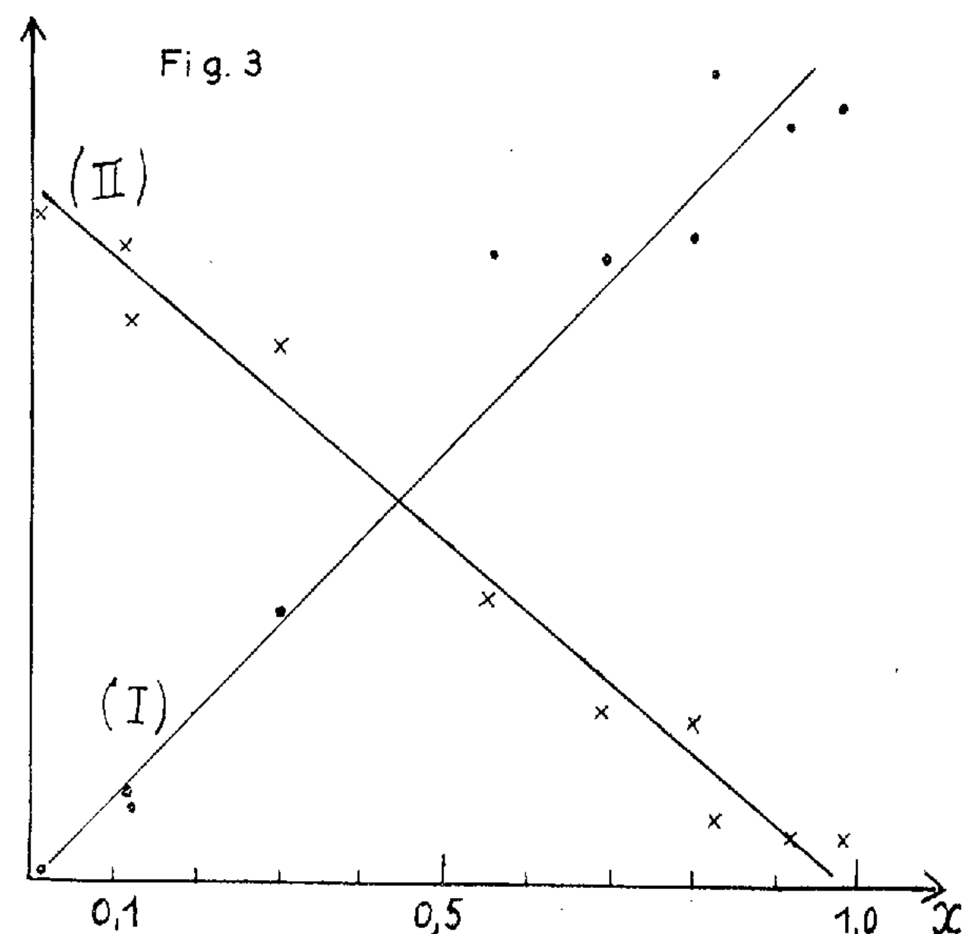
A condition de corriger les divers degrés d'hydratation des cristaux bruts en fonction de ces constatations, on obtient une reproductibilité satisfaisante de l'importance des anomalies observées pour les divers échantillons en fonction de la quantité d'eau ajoutée. La formule $(NO_3)_2\,Co(n)\,H_2O$ étant attribuée à l'échantillon de référence, les diverses courbes corres-



pondent aux composés de formule $(NO_3)_2\,Co\,(n + x)\,H_2O$. Une étude thermogravimétrique de la décomposition de ces sels (²) conduit à attribuer à n la valeur 6 qui correspond à la forme normale des cristaux de nitrate de cobalt, l'hexahydrate.

La figure 1 est un exemple de courbes de refroidissement. On constate que l'anomalie débutant à — 75°C pour $x = 0$ diminue d'importance et se déplace légèrement au fur et à mesure que l'anomalie située aux environs de — 42°C croît lorsque x augmente. La figure 2 montre de même que l'anomalie débutant à — 34°C pour $x = 0$ diminue d'importance en devenant plus complexe au fur et à mesure que l'anomalie débutant à — 22°C prend de l'importance quand x croît.

La figure 3 représente les variations d'importance des anomalies situées aux environs de — 42°C (I) et — 75°C (II) au refroidissement. En abscisse sont portées les valeurs de x et en ordonnée les hauteurs des pics de la courbe d'analyse thermique relevées directement sur la bande d'enregistrement pour chaque expérience. La dispersion des points est évidemment assez grande, les causes d'erreurs sont diverses (quantité de sel en expérience, vitesse des dégagements de chaleur, manque de précision de la



méthode d'analyse thermique par exemple). Il semble cependant que les variations d'importance des anomalies soient approximativement des fonctions linéaires de x.

Pour compléter cette étude des anomalies des cristaux de nitrate de cobalt, il faut noter que la pente de la courbe d'analyse thermique de — 10 à + 15°C, ainsi que la température et l'importance de la dernière anomalie (+ 18 à + 20°C pour $x = 0$) varient suivant les valeurs de x, mais ces variations ne semblent pas liées de façon simple aux variations de x.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(¹) P. Pouillen et J. Jaffray, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3129.

(²) G. Jubin, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, juillet 1962.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ACOUSTIQUE. — *Étude expérimentale du terme isotrope de la tension de radiation acoustique dans un gaz.* Note (*) de M. **Michel Mathiot**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons réalisé un dispositif permettant d'étudier le terme isotrope de la tension de radiation acoustique dans un gaz. Les premiers résultats obtenus dans l'air et le CO_2 vérifient bien la formule de Brillouin.

L. Brillouin [1] a montré que la pression hydrostatique moyenne d'un fluide, enfermé dans un récipient étanche et indéformable, augmente lorsque ce fluide est soumis à un champ acoustique. L'élévation de pression ΔP, appelée « terme isotrope de la tension de radiation », n'a été calculée que pour une onde plane, progressive ou stationnaire; son expression est simple si le fluide est un gaz voisin de l'état parfait :

$$\Delta P = W\frac{\gamma - 1}{2},$$

W, densité moyenne d'énergie de l'onde;
γ, rapport des chaleurs spécifiques C_p et C_v du gaz.

C'est cette relation que nous nous proposons de vérifier.

Le terme isotrope est très petit : à une intensité sonore de 150 dB correspond, pour l'air dans les conditions normales, une densité d'énergie $W = 25$ C. G. S., d'où (en prenant $\gamma = 1{,}40$) un $\Delta P = 5$ baryes.

Dispositif d'étude du terme isotrope. — R. Lucas [2] a conçu une expérience susceptible de mettre ΔP en évidence; le dispositif, tel que nous l'avons réalisé, se compose (*fig.* 1) :

a. d'une cuve cylindrique en acier (hauteur : 50 cm; diamètre : 35 cm) dont les parois, très rigides (épaisseur : 3 cm), ont été polies intérieurement;

b. d'un haut-parleur (alimenté par un générateur B. F. et un amplificateur de puissance) qui peut être déplacé suivant l'axe de la cuve; on détermine ainsi, pour chaque fréquence de résonance longitudinale de la cuve, les positions où le rendement du haut-parleur est maximal);

c. d'un microphone piézoélectrique, spécialement conçu pour la mesure des intensités élevées, fixé au centre de l'une des bases de la cuve. Ce microphone est branché aux bornes d'un voltmètre et d'un oscilloscope;

d. d'un micromanomètre relié à la cuve par un tube bourré de coton.

Ce coton a pour but d'absorber les ondes venant de la cuve, les empêchant de parvenir au manomètre sur lequel elles pourraient exercer des actions mécaniques qui, se superposant au terme isotrope, rendraient impossible la mesure de ce dernier. Cependant, le coton est assez lâche pour permettre l'égalisation rapide des pressions hydrostatiques dans la cuve et dans le manomètre.

Nous avons choisi le manomètre à cloche plongeuse en raison de sa simplicité et de sa sensibilité élevée qui peut être déterminée expérimentalement ou par le calcul. L'appareil est enfermé dans une caisse (non

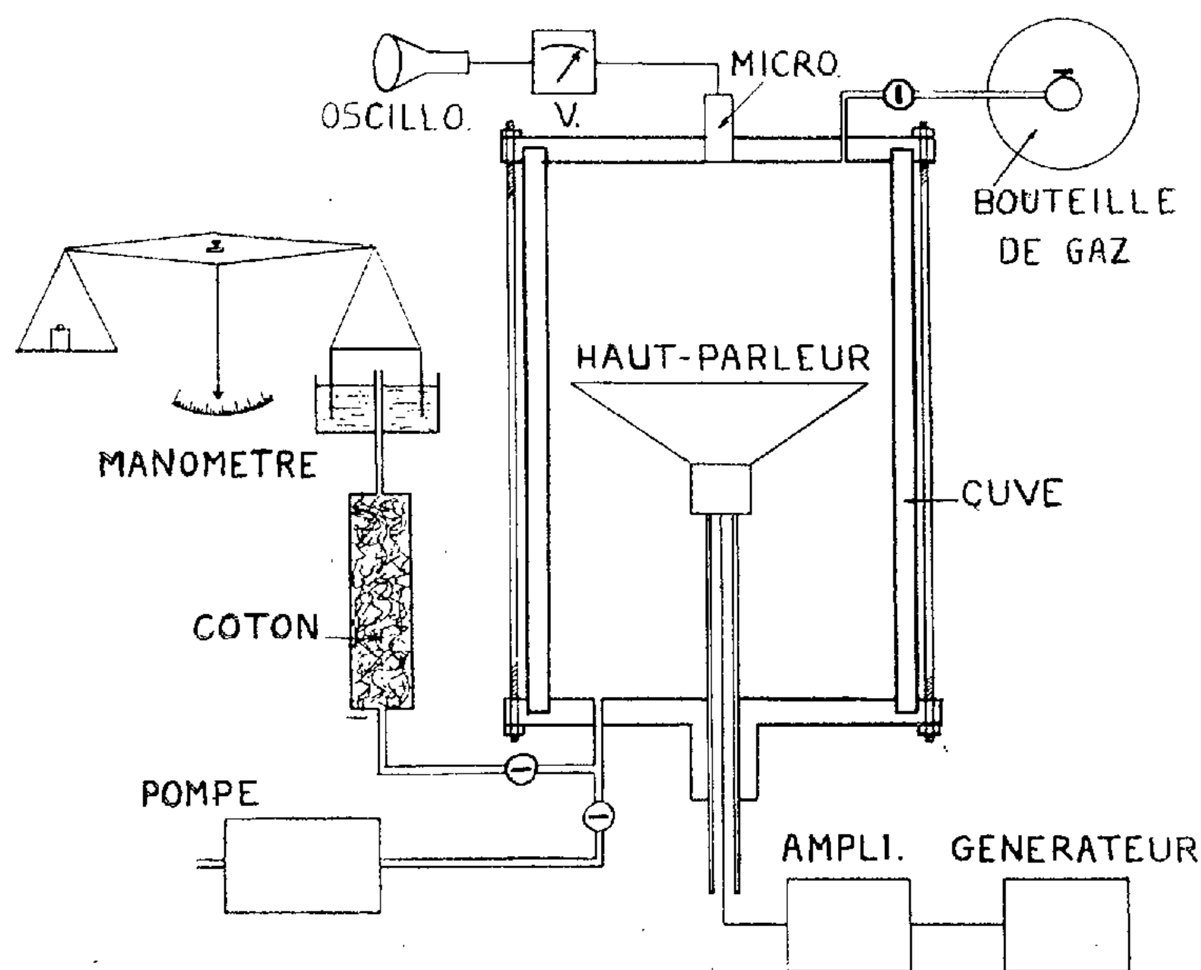


Fig. 1.

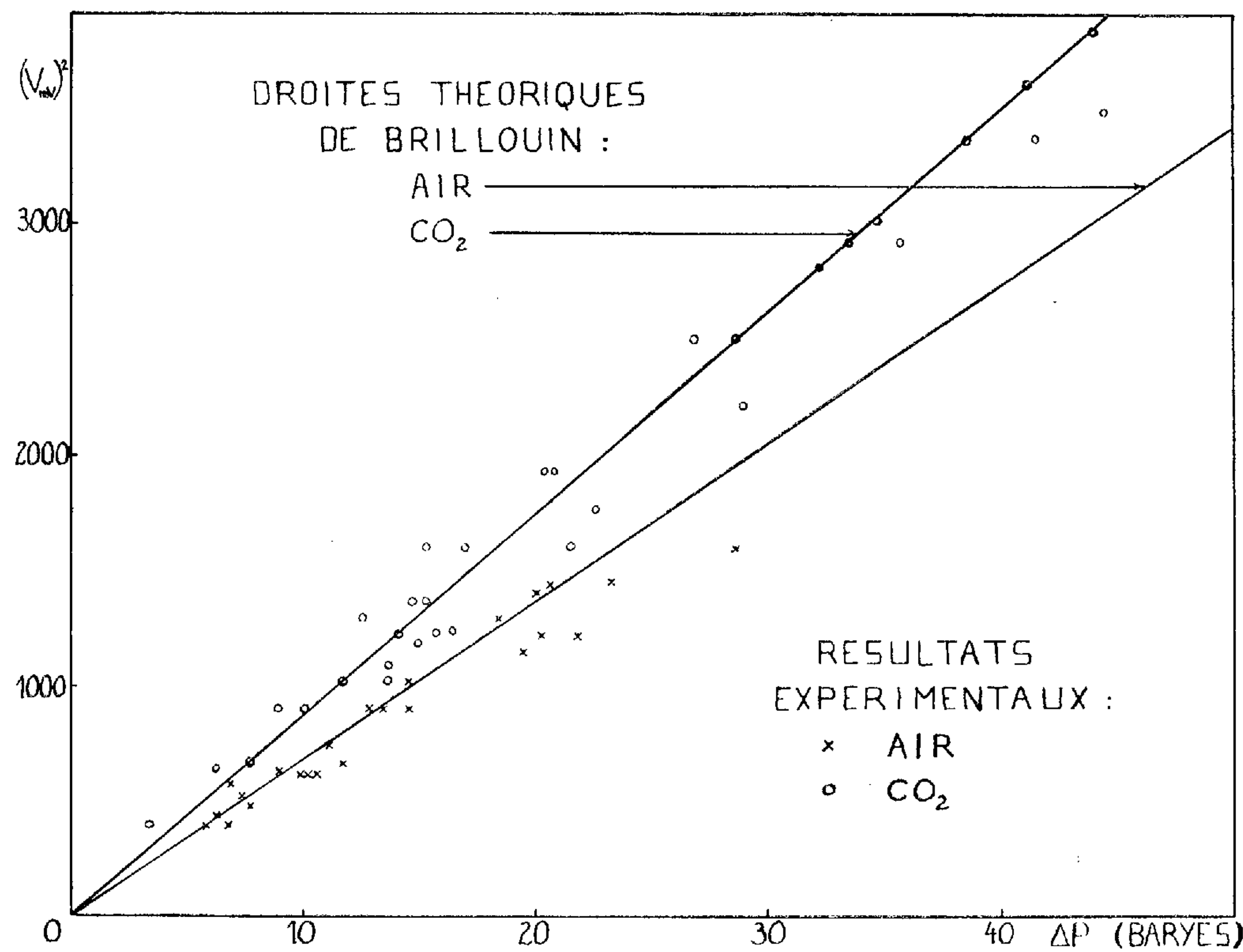


Fig. 2.

représentée sur la figure) qui le protège des fluctuations, dues aux courants d'air et aux infrasons, de la pression atmosphérique;

e. d'une pompe qui permet de vider la cuve du gaz qu'elle contient avant de le remplacer par un autre.

Mode opératoire. — On mesure, à l'aide du manomètre, l'augmentation réelle ΔP_r de la pression du gaz lorsqu'on ferme le circuit du haut-parleur. On mesure ensuite la tension V aux bornes du microphone (placé en un ventre de pression) et l'on en déduit la densité moyenne d'énergie

$$W = \frac{V^2}{2\rho C^2 E^2},$$

ρ, masse spécifique du gaz;
C, célérité du son dans le gaz;
E, efficacité du microphone.

La formule de Brillouin nous permet alors de calculer la valeur théorique ΔP du terme isotrope, qu'on compare à ΔP_r.

Il faut opérer très rapidement afin que la chaleur dissipée dans la bobine du haut-parleur soit la plus faible possible.

Résultats. — Les ΔP_r mesurés dans l'air et le CO_2 sont portés, en fonction de V^2, sur la figure 2. On voit que les points expérimentaux, s'ils sont assez dispersés, suivent bien dans l'ensemble les droites en trait plein qui traduisent la formule de Brillouin; l'écart moyen entre la théorie et l'expérience s'évalue à 10 %, ce qui peut être considéré comme très satisfaisant. La principale cause d'erreur réside dans la détermination de l'efficacité E du microphone.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) L. Brillouin, *Les tenseurs en Mécanique et en Elasticité*, Masson, Paris, p. 181-185 et 298-305.

(2) R. Lucas, *Les tensions de radiation en acoustique* (*Comptes rendus* du Colloque de 1955); *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 19.

(*Laboratoire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, Laboratoire de la Régie Nationale des Usines Renault* et *Laboratoire d'Acoustique du C.N.E.T.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étude du phénomène d'ionisation dans les isolants solides au moyen d'une cellule analogique.* Note (*) de M. **Bui Ai**, transmise par M. Charles Camichel.

On peut expliquer le mécanisme des décharges à la surface d'un isolant solide ou dans le gaz occlus au sein de ce dernier, au moyen d'un dispositif analogique comportant deux thyratrons. L'auteur envisage, à titre d'exemple, le cas de l'ionisation apparaissant dans une cellule d'étude de faible capacité.

On sait que lorsqu'un isolant renferme des vacuoles gazeuses, il existe une tension au-delà de laquelle le gradient de potentiel à l'intérieur de ces occlusions devient suffisant pour qu'un arc s'amorce entraînant une érosion des parois. On rend compte assez simplement du phénomène dans le cas d'une cavité unique, en considérant le schéma de la figure 1 [1]. Pour étudier le processus de dégradation des matériaux soumis à cette attaque, on est conduit à réaliser des cellules d'essais dans lesquelles l'isolant en feuille est disposé entre deux électrodes dont il est séparé par une ou deux lames de diélectrique gazeux à l'intérieur desquelles se forment les décharges. Or, dans un tel dispositif, la seule information dont on puisse disposer réside dans le signal qu'on recueille le plus souvent aux bornes d'un shunt en série avec l'échantillon (*fig.* 1). Il importe donc de savoir quelle peut être la connexion entre les impulsions qui apparaissent dans ce signal et les caractéristiques des décharges dans le diélectrique gazeux, notamment les quantités d'électricité qu'elles transportent.

Ces considérations nous ont amené à concevoir une cellule analogique qui nous permette de pénétrer le détail du mécanisme électrique des décharges. Le schéma de cette cellule est représenté sur la figure 2 : une source de tension alternative dont l'impédance interne est court-circuitée par un condensateur K alimente trois condensateurs a, b et c représentant, à une échelle donnée, les éléments correspondants des schémas 1 ou 2, tandis que R_a, R_b et R_c figurent respectivement les résistances des différentes portions d'isolant et de la vacuole ou de la lame diélectrique superficielle. R est le shunt que nous supposons résistant et γ la capacité d'entrée du dispositif d'observation tenant compte également de la capacité répartie de R.

La décharge de la capacité c est obtenue au moyen de deux thyratrons montés tête-bêche. Leurs tensions d'amorçage sont réglables séparément par action sur les polarisations de grille au moyen des potentiomètres P. Tous les paramètres conditionnant le fonctionnement de ce circuit sont donc accessibles, peuvent être modifiés à volonté pour étudier tel ou tel aspect du phénomène.

Une première application du dispositif analogique proposé a consisté à étudier le comportement d'une cellule d'essai dite à action localisée :

l'échantillon est fixé sur une électrode circulaire plane de quelques millimètres carrés de surface tandis que l'électrode supérieure se termine à quelques dixièmes de millimètres de l'isolant, par une pointe d'une demi-sphère (*fig.* 3). Compte tenu des valeurs relatives des éléments en présence, nous avons donné aux divers organes de la cellule analogique les valeurs suivantes : K = 1 μF, a = 0, b = 5 000 pF, c = 1000 pF, R = 15 000 Ω γ variable de zéro à quelques milliers de picofarads, tandis que R_b et R_c très grands dans la pratique, ont été considérés comme infinis.

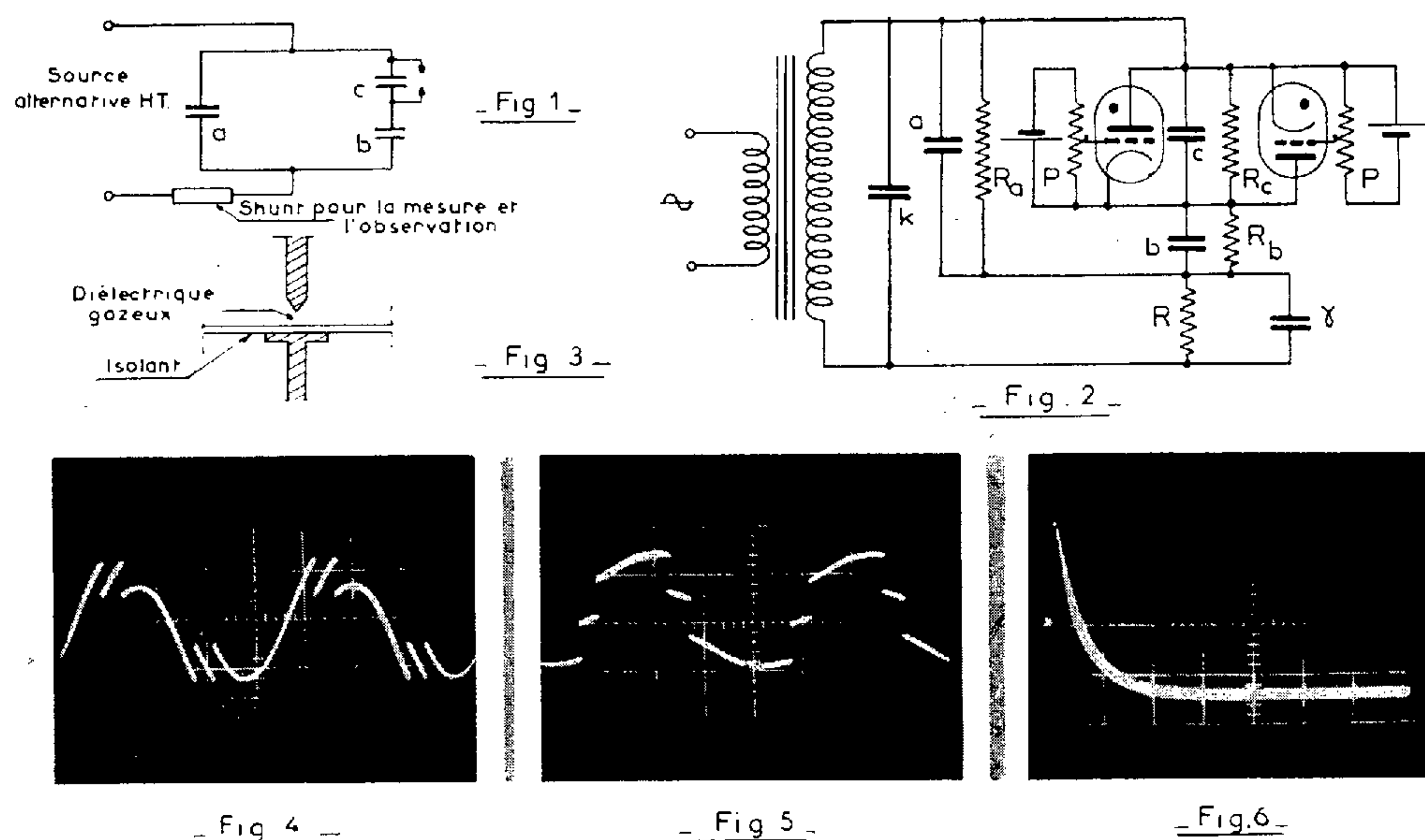


Fig. 1. — Schéma électrique décrivant le mécanisme élémentaire du phénomène d'ionisation gazeuse.

Fig. 2. — Schéma de la cellule analogique.

Fig. 3. — Cellule à action localisée.

Fig. 4. — Tension aux bornes de *c*.

Fig. 5. — Tension aux bornes de l'ensemble *b*, R, γ.

Fig. 6. — Impulsion observée aux bornes de R.

Les clichés des figures 4 et 5 donnent les variations de tension respectivement aux bornes de c et de l'ensemble b, R, γ. Le premier fait apparaître d'une part l'effet de la tension minimale d'arc des thyratrons, qui représente bien le fait que les vacuoles ne se déchargent pas complètement et d'autre part les recharges successives de la capacité c suivant des portions de sinusoïde. Le second montre que, lors du claquage, la chute de tension ΔV aux bornes de c s'accompagne d'une brusque variation égale et de signe contraire de la différence de potentiel entre les extrémités de b et de R.

On peut, à partir de cette remarque, déterminer les variations de tension aux bornes de R, comme étant la réponse du circuit de la figure 7 à l'échelon

de tension ΔV. On montre, en effet simplement, qu'en négligeant le temps d'ionisation ε de la vacuole, $\varepsilon < 10^{-8}$s l'expression de V_R s'écrit :

$$V_R = \Delta V \frac{b}{\gamma + b} e^{-\frac{t}{R\left(\gamma + \frac{bc}{b+c}\right)}}.$$

D'où l'on déduit la charge qui s'écoule à travers R :

$$q_R = \int_0^\infty \frac{V_R}{R}\, dt = \Delta V \frac{b}{b+\gamma}\left(\gamma + \frac{bc}{b+c}\right).$$

La figure 8 donne, en fonction de la capacité parasite γ, les variations de q_R obtenues successivement par le calcul et par des mesures directes

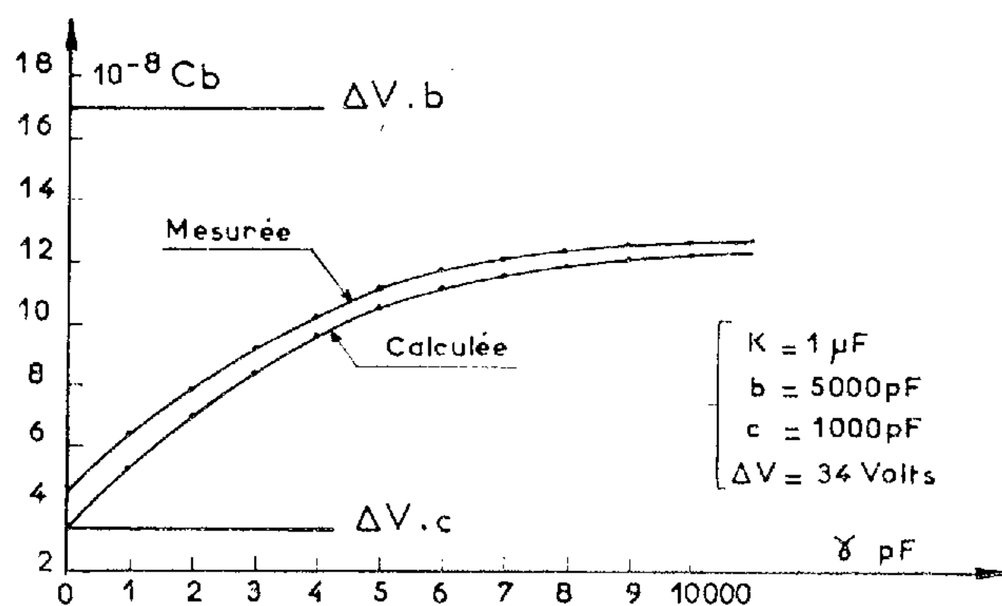


Fig. 7.

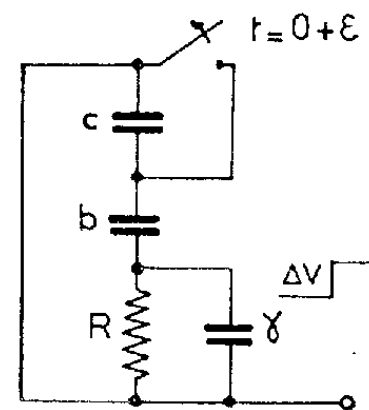


Fig. 8.

Fig. 7. — Schéma équivalent d'une cellule à action localisée, après la décharge.

Fig. 8. — Variation en fonction de γ de la quantité d'électricité traversant la résistance R.

sur la cellule analogique. Ces résultats mettent en lumière le fait qu'il n'existe pratiquement pas de rapport entre la charge apparente observée et la quantité d'électricité mise en jeu dans la lame diélectrique $q_c = \Delta V c$, sauf si γ est très faible et $b \gg c$. Dans le cas d'une cellule réelle à action localisée où b et c sont de 5 à 20 fois plus faibles que γ, $q_R \neq \Delta V b$.

On voit donc sur cet exemple très simple que l'utilisation de notre dispositif analogique rend compte avec précision du fonctionnement interne d'une cellule d'essai et qu'il doit largement simplifier les recherches dans le cas de schémas électriques plus complexes où le nombre de paramètres devient important.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) J. Fabre et J. P. Gelez, *Rev. gén. Electr.*, n° 21, septembre 1958, p. 130 L.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Sur l'élévation de la courbe de première aimantation due à la variation de tension dans l'alliage* Fe-Ni. Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, l'augmentation de susceptibilité, sur la courbe de première aimantation, causée par changement de tension est plus grand pour l'augmentation de tension que pour la diminution de tension, si la magnétostriction est positive et au contraire est plus petite, si la magnétostriction est négative.

Ainsi que nous l'avons montré dans des Notes antérieures ([1]), on observe sur un fil de matériau ferromagnétique une augmentation anomale très nette de la susceptibilité de première aimantation, soit pour un échauffement, soit pour un refroidissement selon la nature de l'échantillon et le signe de la magnétostriction de l'échantillon. On observe aussi le même effet quand on remplace le changement de température par un changement de tension, c'est-à-dire que, dans le domaine de Rayleigh, la courbe de première aimantation tracée sous une tension σ_b, après désaimantation sous une tension σ_a est en général au-dessus de la courbe d'aimantation tracée sous une tension σ_b après désaimantation sous la même tension σ_b. En remplaçant la température T des notations des Notes antérieures ([1]) par la tension σ, nous représentons cet effet dans le cas où $\sigma_a < \sigma_b$ par les formules suivantes ([2]) :

$$\text{(1)} \qquad Y_{\sigma e}(\sigma_a\sigma_b) = J(\underline{\sigma_a\sigma_b}) - J(\underline{\sigma_b}),$$

$$\text{(2)} \qquad Y_{\sigma d}(\sigma_b\sigma_a) = J(\underline{\sigma_b\sigma_a}) - J(\underline{\sigma_a}),$$

où nous désignons par $Y_{\sigma e}(\sigma_a\,\sigma_b)$ l'effet de l'augmentation de tension, par $Y_{\sigma d}(\sigma_b\,\sigma_a)$ celui de la diminution de tension.

Nous avons étudié ce phénomène causé par un changement de tension sur différents échantillons d'alliage Fe-Ni dont la composition de nickel varie de 50 à 94 % et qui sont tréfilés dans les mêmes conditions. D'après ces expériences nous avons constaté au-dessous de 90 % de nickel, si le signe de la magnétostriction de l'échantillon est positif, pour l'augmentation de tension la validité de la formule suivante :

$$\text{(3)} \qquad Y_{\sigma e}(\sigma_a\sigma_b) = k_{ye}\,J(\sigma_b)\sigma'',$$

où k_{ye} est une constante et σ la différence des tensions σ_b et σ_a et, si le signe de la magnétostriction est négatif, pour la diminution de tension la validité de la formule suivante :

$$\text{(4)} \qquad Y_{\sigma d}(\sigma_b\sigma_a) = k_{yd}\,J(\sigma_a)\sigma'',$$

où k_{yd} est une constante. Nous avons cependant observé des déviations par rapport aux courbes correspondant à la formule (3) ou à la formule (4), dans le cas de la diminution de tension si la magnétostriction de l'échan-

tillon est positive, et dans le cas de l'augmentation de tension, si la magnétostriction est négative, comme la figure 1 montre un exemple pour un fil de permalloy à 89,9 % de nickel. Cette déviation est un caractère qu'on

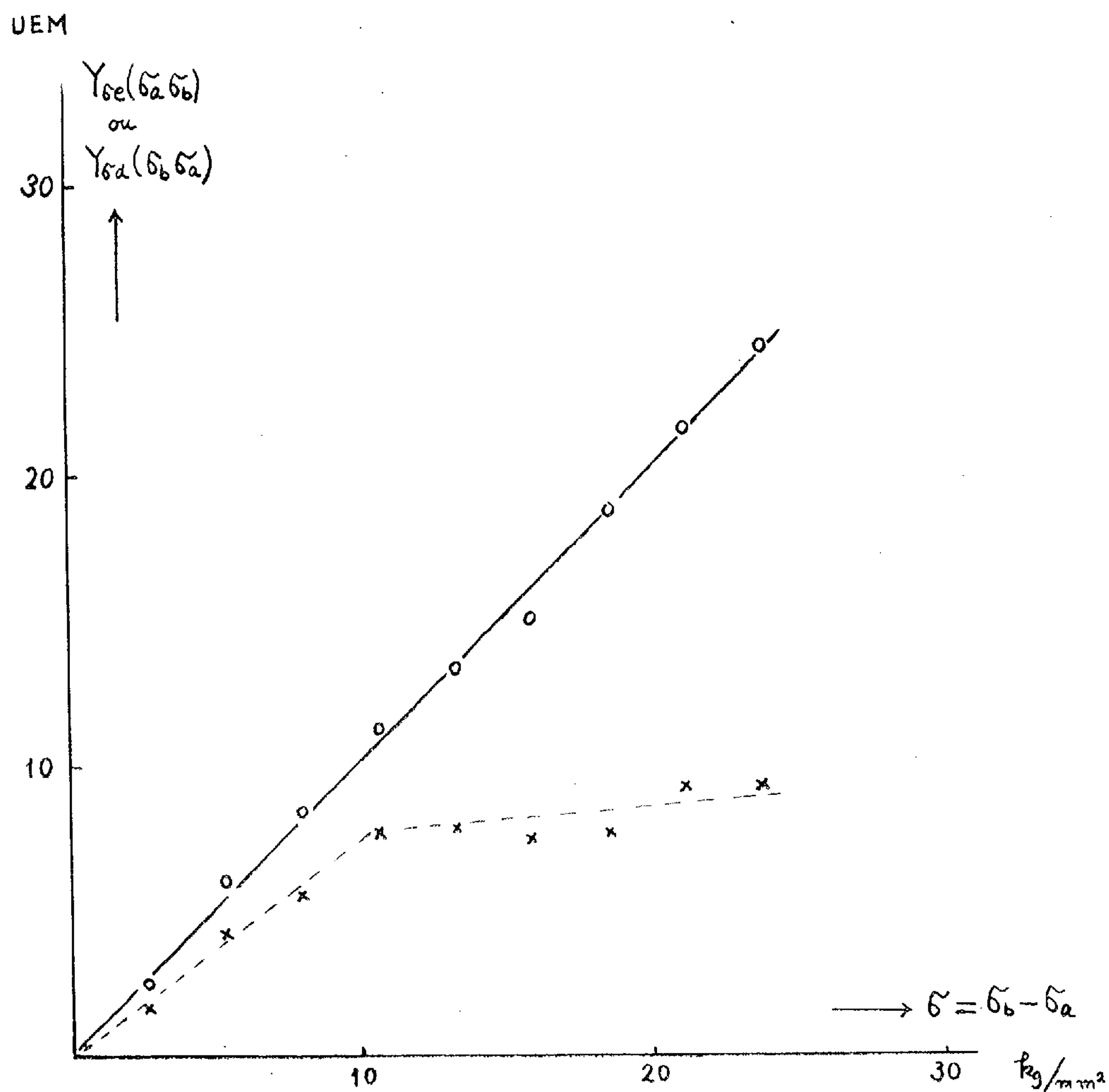


Fig. 1. — Permalloy à 89,91 % de nickel.

× $Y_{\sigma e}(\sigma_a \sigma_b) = J(\underline{\sigma_a \sigma_b}) - J(\underline{\sigma_b})$,

○ $Y_{\sigma d}(\sigma_b \sigma_a) = J(\underline{\sigma_b \sigma_a}) - J(\underline{\sigma_a})$.

$\sigma_b > \sigma_a = 0$.

× $Y_{\sigma e}(\sigma_a \sigma_b) = J(\underline{\sigma_a \sigma_b}) - J(\underline{\sigma_b})$,

○ $Y_{\sigma d}(\sigma_b \sigma_a) = J(\underline{\sigma_b \sigma_a}) - J(\underline{\sigma_a})$;

où $\sigma_b = 20$ kg/mm², $\sigma_a = 0$.

trouve souvent dans les matériaux doux ([3]). Sur la figure 2 sont portées les valeurs $Y_{\sigma e}(\sigma_a \sigma_b)$ et $Y_{\sigma d}(\sigma_b \sigma_a)$ correspondant à $\sigma = 20$ kg/mm² de chaque échantillon en fonction du pourcentage de nickel. Comme la magnétostriction de cette série d'alliages change le signe à 81 % de nickel ([4]), on peut en conclure que cet effet $Y_{\sigma e}$ ou $Y_{\sigma d}$ dépend de la magnéto-

striction et que $Y_{\sigma e}$ est plus grand que $Y_{\sigma d}$, si la magnétostriction est positive et que c'est le contraire, si la magnétostriction est négative. Un mémoire détaillé sur l'anomalie au-dessus de 90 % de nickel paraîtra ailleurs.

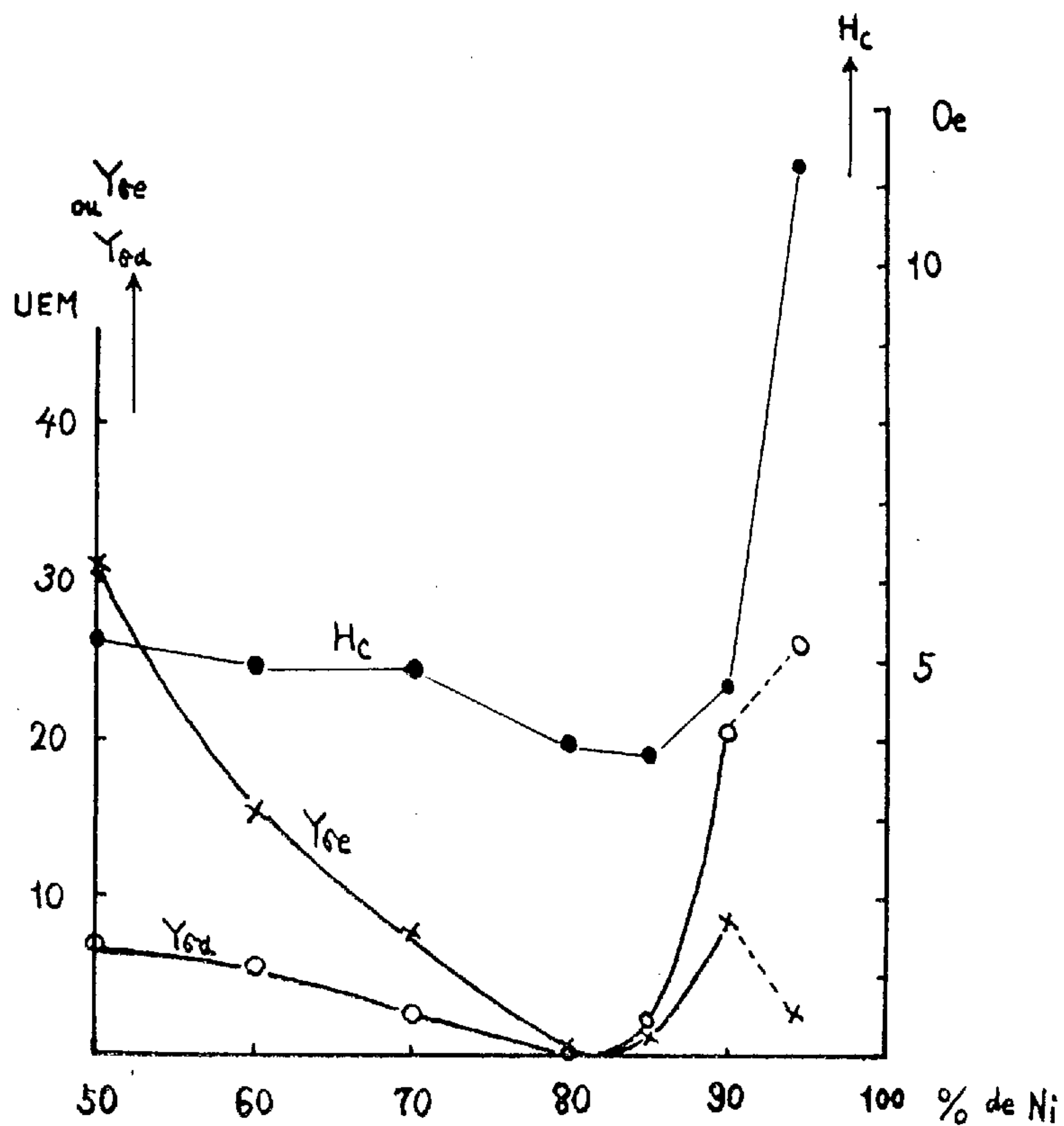


Fig. 2.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313 et 251, 1960, p. 860.

(2) *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1212.

(3) *Thèse*, Grenoble, 1962.

(4) F. LICHTENBERGER, *Ann. Phys. Lpz.*, 10, 1932, p. 45.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place Doyen-Gosse, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Analyse en tension pulsée de l'oscillation d'un laser à gaz.* Note (*) de MM. **Claude Brachet**, **Bernard Decomps**, **Georges Durand**, **Louis Heriard-Dubreuilh**, **Henri Lamain**, **Pierre Vasseur** et **Philippe Vautier**, présentée par M. André Leauté.

L'excitation par haute fréquence modulée en créneaux permet une analyse détaillée des conditions de fonctionnement des lasers à hélium-néon. On met ainsi en évidence la valeur du délai initial d'amorçage et l'amplitude de l'impulsion finale qui se produit après l'arrêt de la haute fréquence.

La résolution dans le temps de l'émission laser donne un moyen précieux d'analyse du mécanisme et des processus intervenant dans cette émission ([1]).

On sait que l'entretien d'oscillations des lasers à hélium-néon [([2]), ([3]), ([4])], dont la finesse de raie est très élevée, dépend de façon beaucoup plus critique que pour les lasers à milieu solide de nombreux paramètres, notamment de la puissance d'excitation H. F. de la décharge : les chocs électroniques sur les atomes de néon métastables 1 *s* ont pour effet de peupler les niveaux inférieurs 2 *p* de l'inversion de population et de contrarier ou même d'empêcher l'émission laser.

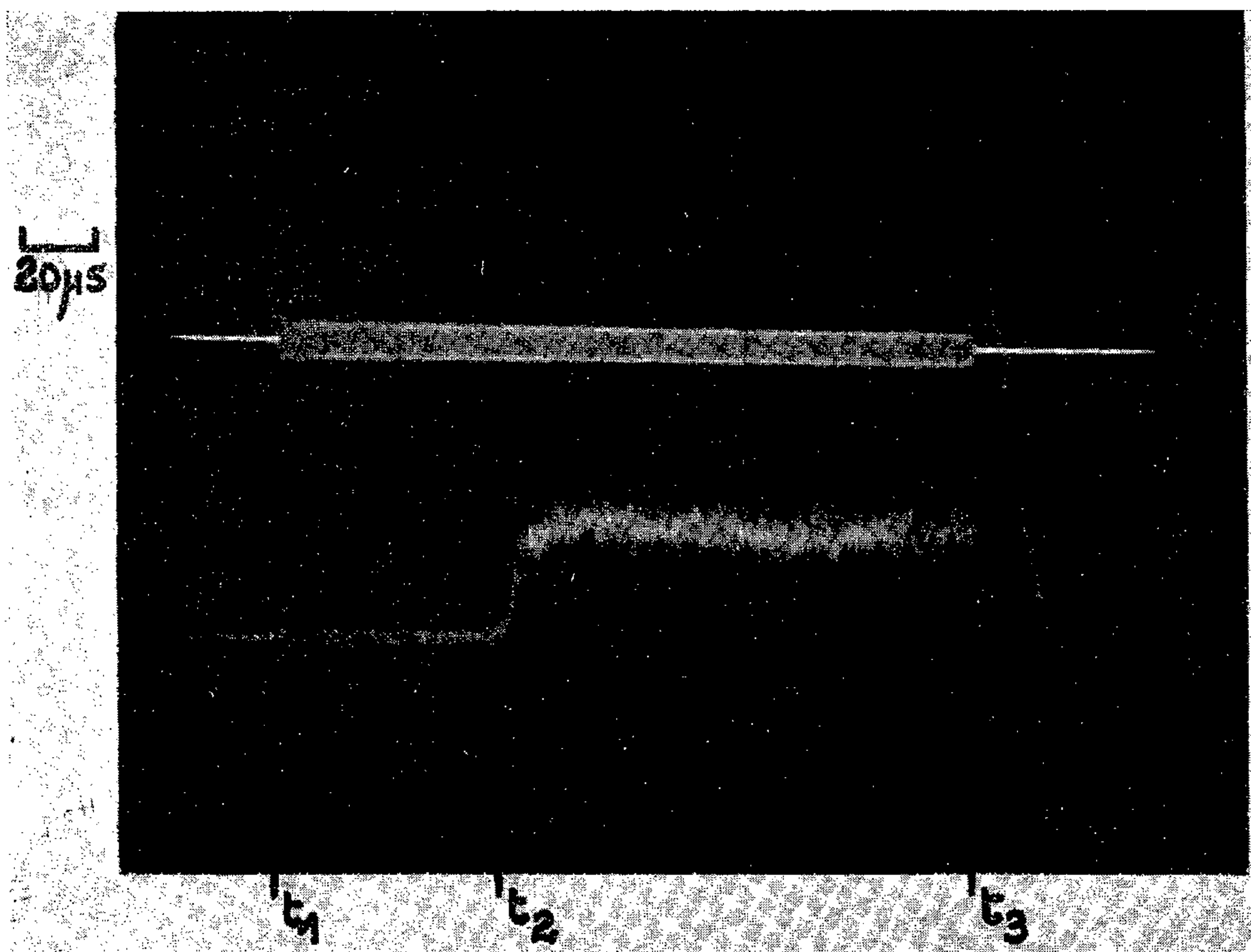


Fig. 1. — Oscillogramme de l'émission laser.

L'excitation par une décharge H. F. modulée en créneaux récurrents permet une analyse précise des conditions de fonctionnement (*fig.* 1). Nous avons utilisé un montage Mesny sur 30 MHz découpé à 1 kHz en créneaux de 160 μs, avec des temps de montée et de descente inférieurs à 1 μs.

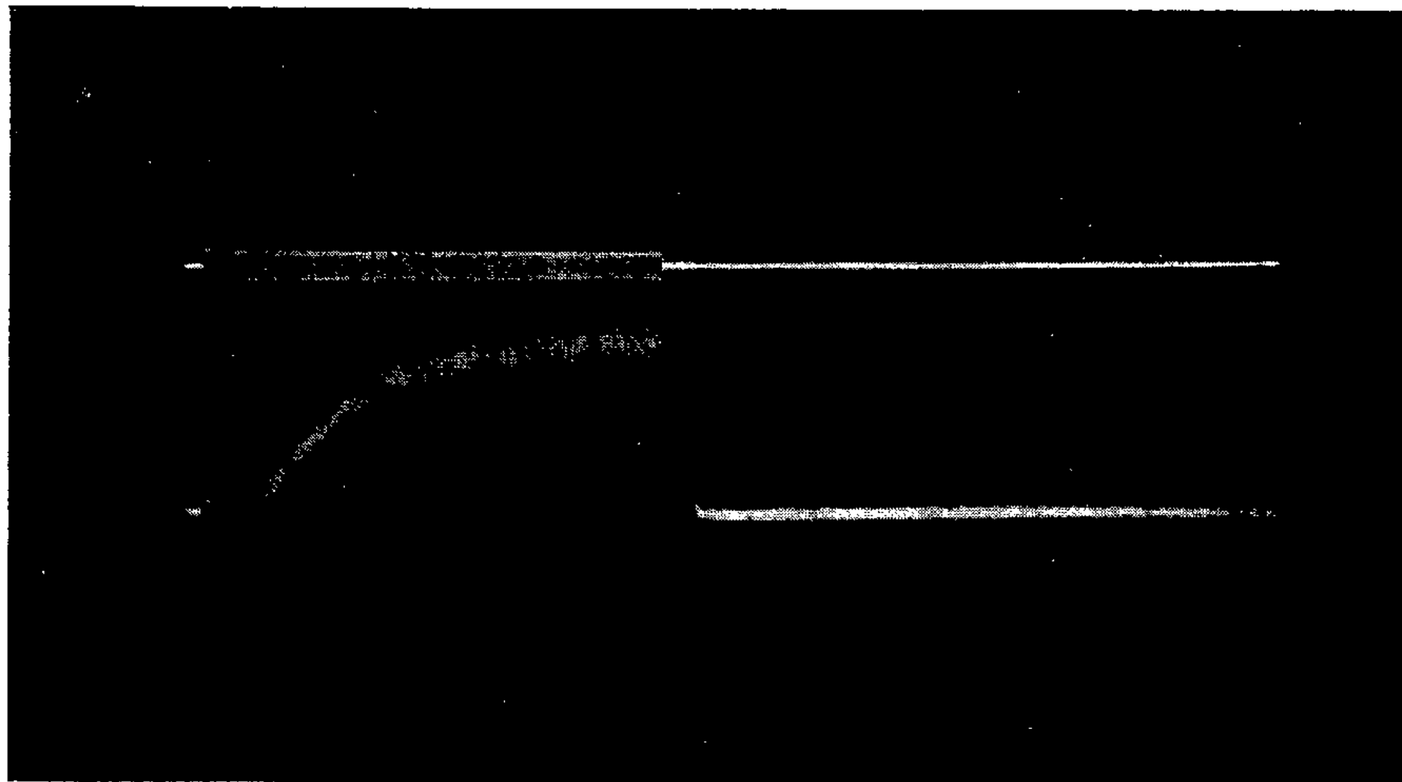


Fig. 2. — Pointe initiale d'émission.

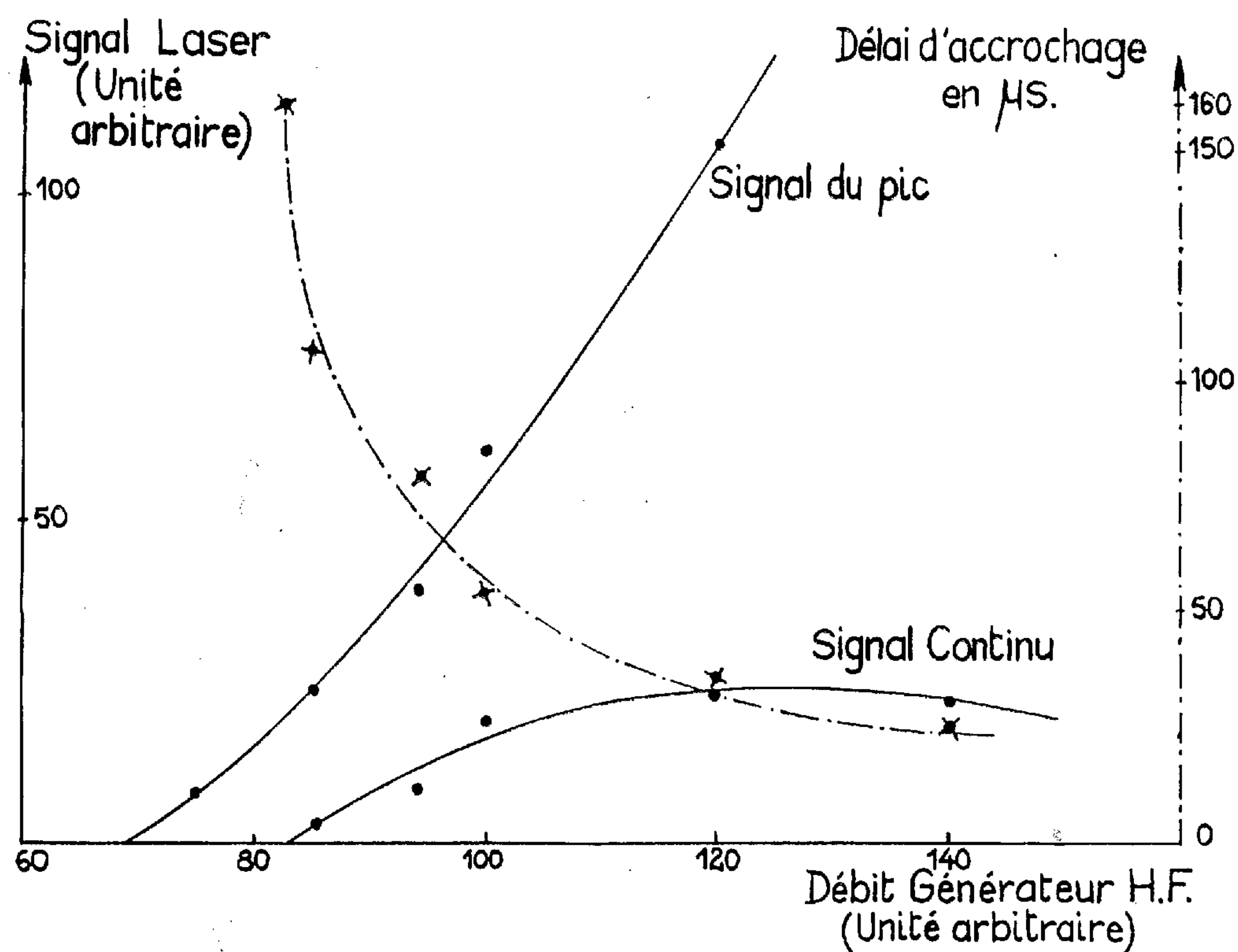


Fig. 3. — Intensité et délai d'émission.

Les oscillogrammes d'émission laser obtenus avec un photomultiplicateur sensible à l'infrarouge de 1,15 μ, refroidi à l'azote liquide, montrent l'apparition, après un délai d'amorçage de quelques dizaines de microsecondes pendant la première partie du créneau d'excitation H. F., d'une émission laser continue jusqu'à la fin du créneau d'excitation. La suppression de l'excitation H. F. produit une pointe d'émission laser qu'on peut attribuer à la disparition de l'excitation parasite par chocs électroniques du niveau inférieur de la transition laser du néon. Cette pointe est bien le signe caractéristique d'un effet laser. Elle ne s'observait pas par un simple effet de résonance Pérot-Fabry d'une source entre miroirs ([5]).

Avec une puissance d'excitation H. F. élevée, il apparaît également (*fig.* 2) une pointe d'émission laser initiale, précédant l'émission continue.

L'analyse, en fonction de la puissance excitatrice H. F., des différentes phases de l'émission laser observée montre (*fig.* 3) que le délai d'amorçage décroît régulièrement quand la puissance H. F. augmente. La pointe d'émission laser finale apparaît à partir d'un seuil de puissance H. F. inférieur à celui de l'émission continue. Son intensité va constamment en croissant avec la puissance excitatrice, alors que celle de l'émission continue reste limitée et marque même une tendance à décroître aux puissances élevées.

L'analyse ainsi obtenue de l'émission laser en régime d'impulsions permet une étude détaillée des différents facteurs qui commandent cette émission. Nos expériences se poursuivent dans ce sens.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) J. C. Borie, M. Durand et A. Orszag, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2215.

([2]) A. Javan, W. R. Bennett et D. R. Herriott, *Phys. Rev. Letters*, 6, n° 3, 1961, p. 106-109.

([3]) D. R. Herriott, *J. Optic. Soc. Amer.*, 52, n° 1, 1962, p. 31-37.

([4]) W. R. Bennett, *Advances in Quantum Electronics*, 1961, p. 28-43.

([5]) A. Kastler, *Appl. Optics*, 1, n° 1, 1962, p. 17-24.

(*École Polytechnique, Laboratoire de Physique.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Filtrage magnétique des vitesses en Microscopie électronique.* Note de MM. **Raymond Castaing** et **Lucien Henry**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Un montage utilisant les propriétés dispersives du prisme magnétique permet d'étudier commodément le spectre des pertes d'énergie subies par les électrons à la traversée de la matière. Il permet en outre de prélever pour la formation d'une image les électrons qui ont subi dans l'objet une perte d'énergie déterminée.

Le problème du filtrage des vitesses en microscopie électronique a été abordé notamment par Boersch, puis repris par Beaufils (1); ces auteurs utilisaient une méthode de contre-champ et aboutissaient à un filtrage « passe-haut » où les électrons diffusés inélastiquement sont éliminés de l'image définitive. Hennequin (2) a montré pour sa part l'intérêt d'un filtre « passe-bande » qui permette de prélever pour la formation de l'image les électrons ayant subi une perte d'énergie déterminée, et étudié dans ce but les propriétés optiques d'un prisme magnétique à induction uniforme. Watanabe et Uyeda (3) ont récemment abordé ce dernier problème et proposé un montage où le système dispersif est constitué par une lentille de Möllenstedt. Cette lentille électrostatique présente toutefois des caractéristiques qui rendent assez malaisée son utilisation pour la formation d'images filtrées : l'obtention d'une bonne résolution en énergie conduit, en effet, à réduire le champ objet à une bande très étroite, et une image ne peut être obtenue qu'au prix d'un artifice de balayage consistant à déplacer de façon synchrone les images intermédiaire et finale; des difficultés analogues interviennent lorsqu'il s'agit d'enregistrer un spectre s'étendant sur une bande d'énergies importante. La lentille de Möllenstedt introduit d'autre part sur l'image un astigmatisme et une aberration chromatique importants; l'obtention d'un bon pouvoir séparateur exige donc l'emploi d'un stigmateur auxiliaire, et la bande d'énergies utilisée doit rester très étroite.

L'appareil que nous avons réalisé, et qui est issu des travaux préliminaires conduits par Hennequin (2) et Mlle Paras (4) dans notre Laboratoire, permet, dans les conditions normales de fonctionnement d'un microscope, d'observer successivement le spectre des pertes d'énergie produites par une région donnée de l'échantillon, puis l'image de cette région, formée par des électrons dont l'énergie occupe une bande de largeur et de limites réglables à volonté. Le système dispersif n'introduit sur l'image ni astigmatisme ni aberration chromatique.

Le faisceau image, issu du « cross-over » C_1, de très petites dimensions, produit par un objectif double, subit dans un prisme magnétique une première déflexion à 90° qui vient le faire converger en un point S où se trouve disposé le « sommet » d'un miroir électronique; la réflexion

ramène le faisceau dans le prisme où il subit une seconde déflexion à 90°; son axe se retrouve alors dans le prolongement de celui du faisceau initial (*fig.* 1) et le faisceau vient converger à la sortie du prisme en un cross-over C_2 disposé de façon symétrique. Un tel système optique, quoique non gaussien, présente sur son axe, pour une excitation convenable du miroir électronique, deux couples de points stigmatiques. L'un de ces deux couples est réel (C_1, C_2), l'autre est virtuel (I_1, I_2). Le « cross-over » issu de l'objectif est placé en C_1 et l'excitation de cet objectif est réglée de telle façon que l'image qu'il produit se forme au niveau de I_1. On peut alors montrer (4) que l'image produite à la sortie du système dispersif, et qui vient se former au niveau de I_2, est *stigmatique et insensible à de petites modifications d'énergie des électrons;* une telle modification d'énergie entraîne, en effet, une rotation des trajectoires électroniques autour de I_2. Au niveau de C_2 vient se former un spectre d'énergies; une fente de largeur réglable permet d'y isoler pour la formation de l'image la bande d'énergies désirée. Cette bande peut être choisie relativement large sans que la qualité de l'image virtuelle obtenue en I_2 en soit notablement affectée. Un système de deux lentilles permet alors de projeter sur l'écran fluorescent, soit le spectre obtenu en C_2, soit l'image stigmatique et achromatique obtenue en I_2. Le montage a été réalisé sur un microscope R. C. A. 50 kV de type ancien dont le pouvoir séparateur en l'absence de filtre est de l'ordre de 4 mμ; même dans ces conditions défavorables, les premiers résultats ont été encourageants.

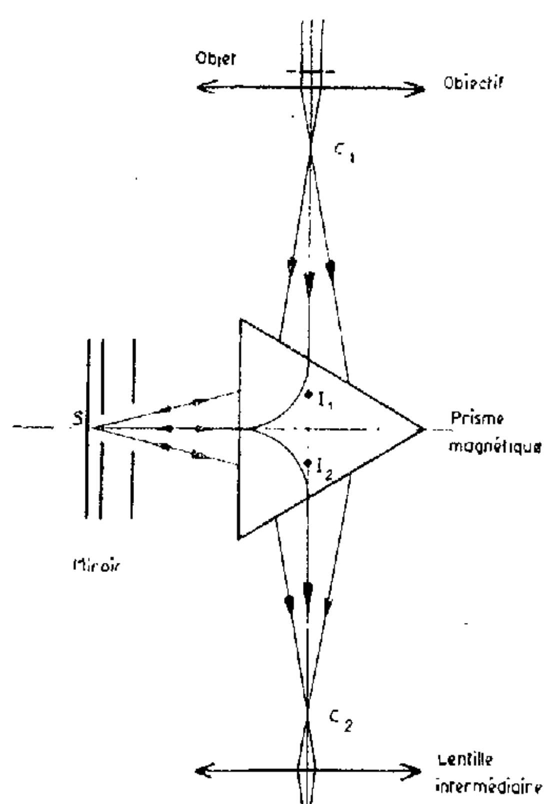


Fig. 1.

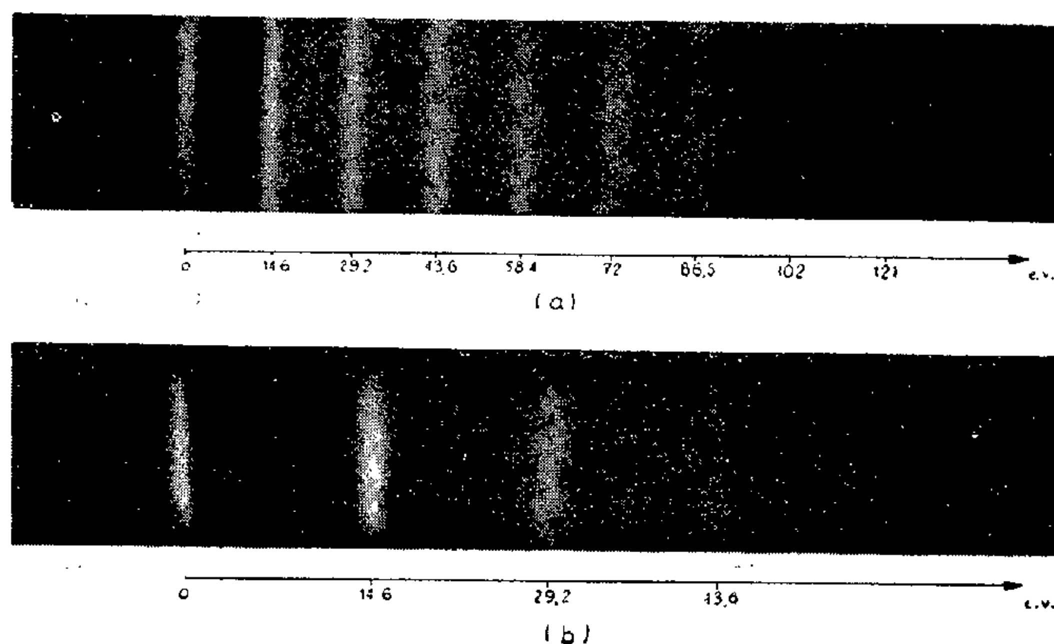


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de principe.

Fig. 2. — *a*. Spectre complet de l'aluminium. *b*. Premières pertes de l'aluminium.

1° *Observation de pertes d'énergie.* — On projette sur l'écran le plan de C_2 en réintroduisant sur le « cross-over » image un léger astigmatisme;

on obtient ainsi une focale radiale qui conduit sur l'écran à un spectre de raies; bien que la source soit formée par un simple filament de tungstène la résolution en énergie est de 1 eV (soit 2.10^{-5} en valeur relative) pour une ouverture de faisceau de $1{,}5.10^{-3}$ rad dans l'entrefer; elle est de 1,5 eV pour une ouverture de 6.10^{-3} rad et reste constante tout au long du spectre. La dispersion (1 μ.V dans le plan de C_2) est rigoureusement linéaire dans une bande de 100 eV. Pour tous les échantillons observés, l'appareil a révélé des pertes caractéristiques plus lointaines et plus nombreuses que celles qui avaient été signalées jusqu'à présent (*fig.* 2).

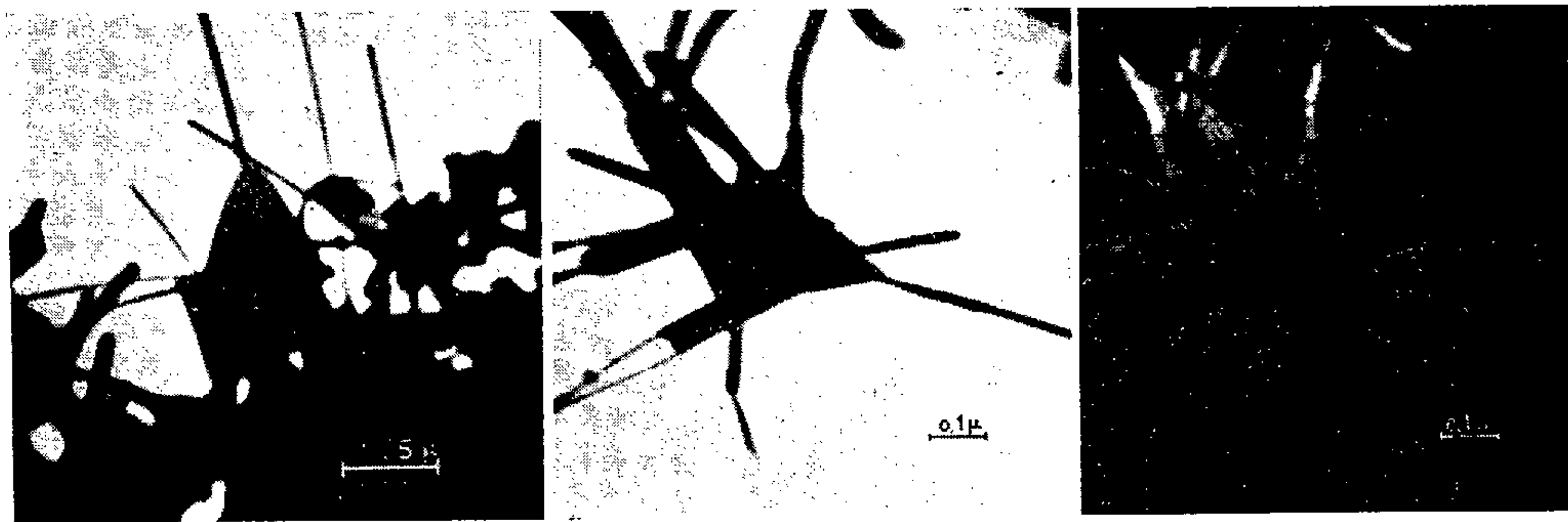


Fig. 3. Fig. 4 *a*. Fig. 4 *b*.

Fig. 3. — ZnO, image globale.

Fig. 4. — Al sur ZnO, images filtrées.

2° *Observation d'images*. — On projette sur l'écran le plan de I_2. Même dans le cas où la bande d'énergies acceptée est très large (fente largement ouverte en C_2, bande supérieure à 100 eV), la qualité de l'image reste comparable à celle qu'on obtiendrait sans dispositif de filtrage (*fig.* 3); elle se dégrade au contraire considérablement dès que la mise au point s'écarte du plan achromatique I_2. La fente étant refermée, on peut observer successivement, par modification de l'induction, les images filtrées correspondant aux diverses pertes caractéristiques; les figures 4 *a* et 4 *b* représentent des images obtenues respectivement, sur un échantillon d'oxyde de zinc recouvert d'aluminium par vaporisation sous vide, avec les pertes O. V. et $14{,}6 \pm 0{,}75$ V; le champ objet est de 1,7 μ.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) R. Beaufils, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3145.

(2) J.-F. Hennequin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

(3) H. Watanabe et R. Uyeda, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 569.

(4) Mlle N. Paras, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, 1962.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Arrachement de métal aux électrodes dans la décharge couronne autonome.* Note de MM. **Georges Buchet**, **Max Goldman** et Mme **Anna Fakiris-Zeitoun**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'arrachement de métal à l'électrode effilée a été mise en évidence dans la décharge couronne autoentretenue par une méthode de traceurs radioactifs. Le taux d'arrachement ne varie pas d'une façon monotone avec la tension appliquée.

Nous avons utilisé les traceurs radioactifs pour mettre en évidence l'arrachement de métal à l'électrode effilée dans une décharge couronne entre pointe et plan. La haute tension positive ou négative, variable entre 0 et 30 kV, était appliquée à la pointe, la distance pointe-plan (20 à 22 mm) maintenue constante au cours des expériences et la décharge produite dans l'air à la pression normale, dans une enceinte isolante close et protégée statiquement. Les pointes inoxydables utilisées (or ou platine) ont été irradiées aux neutrons par les soins du Service des Radioéléments du Commissariat à l'Énergie atomique. On recouvrait l'électrode plane d'une feuille de cuivre ou d'or. La décharge couronne était ensuite établie et maintenue aussi stable que possible, sans claquage, pendant une durée de l'ordre de 1 h ou davantage.

La masse de métal arrachée à la pointe et déposée sur la feuille se déduisait de l'activité acquise, mesurée au compteur (scintillateur à rayons γ du type cristal puits), et de sa comparaison à l'activité d'un fragment pesé de la pointe, mesurée dans les mêmes conditions.

Nous avons pu montrer, d'une façon certaine, l'arrachement de métal à la pointe quand on lui applique une tension négative (*fig.* 1 et 2). Très sensible, la méthode des traceurs radioactifs permet de déceler des traces de substance de l'ordre de quelques 10^{-9} g. Par exemple, en décharge couronne négative, en 1 h de pose, en utilisant une pointe d'or marquée avec ^{198}Au (50 mC/g d'activité spécifique environ), nous relevions sur les feuilles des activités de plusieurs milliers de coups par minute pour un mouvement propre de l'installation de 110 coups/mn dans les conditions de la mesure, correspondant à des dépôts de quelques dixièmes de microgramme de métal. Le dépôt constaté ne provient pas d'une émission isotrope par la pointe. En effet, en découpant sur un échantillon donné un petit disque concentrique à la feuille et à l'axe de la décharge, le rapport des activités constatées de la feuille entière et du disque est beaucoup moins grand que le rapport des aires des deux surfaces ou même que le rapport des angles solides des cônes d'émission correspondants :

Rapport des activités : $\frac{m_1}{m_2} = 1,75$;

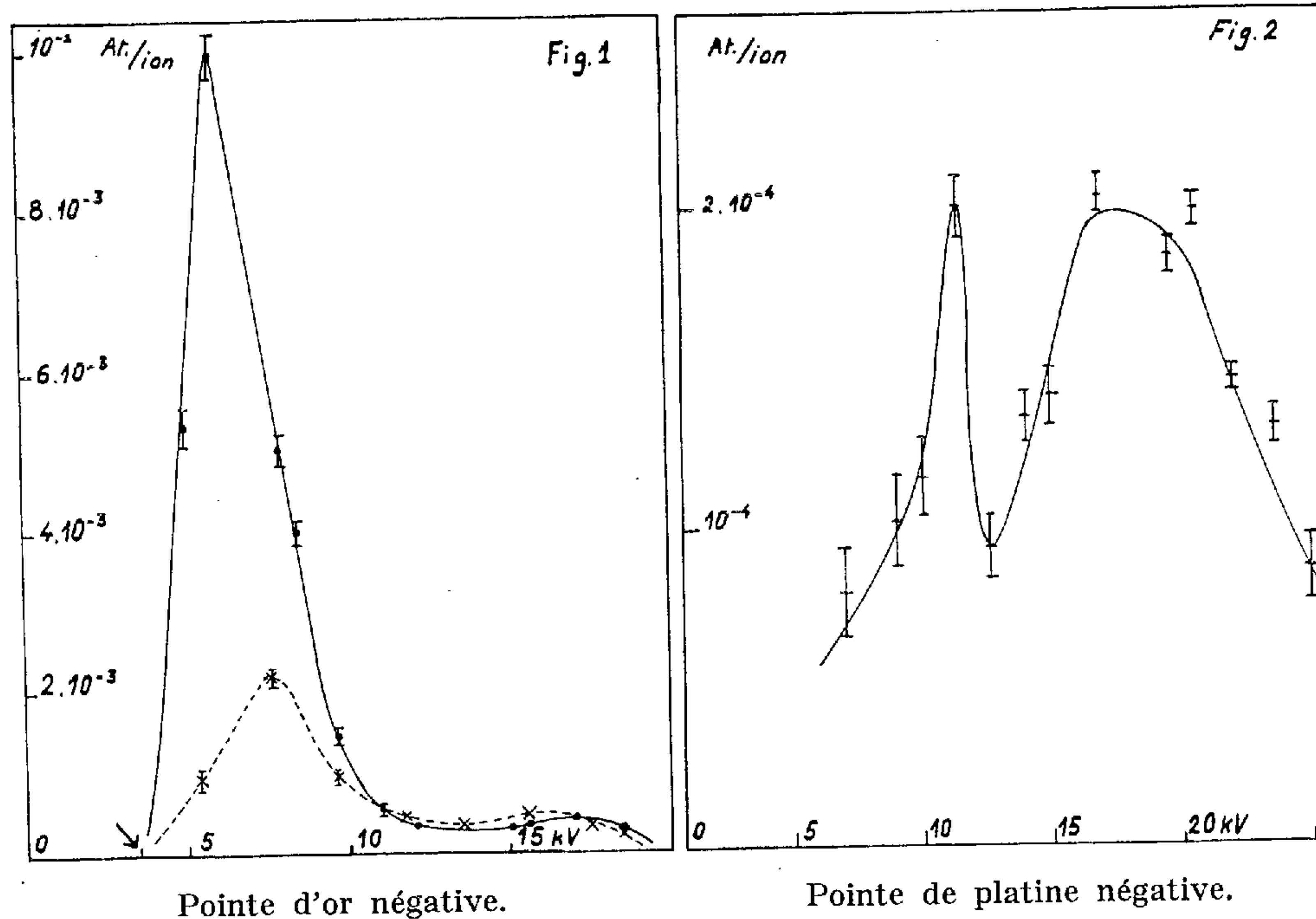
» surfaces : $\frac{s_1}{s_2} = 7,5$;

» angles solides : $\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = 4,1$.

La pulvérisation semble donc favorisée dans la direction d'écoulement des charges avec la densité du courant maximale.

Le résultat des mesures en pointe négative a été traduit en nombre d'atomes pulvérisés par ion positif incident sur la pointe, en supposant que les ions collectés par la feuille soient monovalents.

Les figures 1 et 2 donnent la variation du taux de pulvérisation ainsi exprimé en fonction de la tension appliquée à la pointe en kilovolts dans la région 0-25 kV (tension de claquage > 35 kV). Nous avons opéré (*fig.* 1) sur une pointe d'or de 3 mm de diamètre taillée à 16° avec comme anode une feuille de cuivre (courbe à traits interrompus) ou une feuille d'or



Pointe d'or négative. Pointe de platine négative.

(courbe en traits pleins) et sur une pointe de platine (*fig.* 2) de 1 mm de diamètre et taillée à 22° avec une feuille d'or comme anode. Dans les deux cas, la distance pointe-plan était de 22 mm. Les pointes étaient marquées respectivement avec les nuclides ^{198}Au et ^{197}Pt. Il est remarquable que la pulvérisation se manifeste dès le seuil d'établissement de la décharge autonome (3,5 kV) et que son taux présente des maximums accentués, dont un, peu après le seuil dans les trois cas étudiés.

En pointe positive, l'érosion de l'électrode effilée a pu aussi être mise en évidence dans quelques cas, mais beaucoup plus difficilement. La décharge couronne positive est en effet très fluctuante malgré les précautions prises pour stabiliser la tension d'alimentation. Une installation électronique appropriée détectait et enregistrait les claquages, permettant d'éliminer les échantillons douteux. Le tableau ci-dessous donne quelques résultats à

titre indicatif (les caractéristiques courant-tension se modifiant au cours des longues poses). Les taux de pulvérisation M sont donnés en 10^{-9} g/h dans la dernière colonne du tableau, V et I sont respectivement la tension et le courant en kilovolts et microampères.

Pointe.	Feuille.	V(kV).	I(μA).	$M10^{-9}$(g/h).
Au	Au	18,5	95	6,5 ± 2
Au (*)	Au	19	140	10 ± 3
Pt	Au	18	35	–
Pt	Au	19	40	–
Au	Cu (**)	18,5	72	5,8 ± 2
Au	Cu (**)	19	102	8,6 ± 3
Au	Cu (***)	11	28	43 ± 8
Au	Cu (***)	13	48	17 ± 5
Au	Cu (***)	13	40	9 ± 3

(*) au seuil de claquage; (**) cuivre décapé; (***) cuivre oxydé.

Enfin, l'essai inverse, consistant à voir si une pointe inactive recueillerait du métal provenant d'une feuille activée recouvrant l'électrode plane au cours d'une décharge couronne, a été totalement négatif.

Il semble donc bien que du métal soit arraché à l'électrode effilée au cours d'une décharge couronne par les ions lourds la bombardant avec une énergie suffisante grâce au gradient de champ très élevé régnant au voisinage (1) de la pointe. Les ions invoqués sont les ions positifs en pointe négative et probablement, en pointe positive, les ions négatifs lourds à l'exclusion des électrons.

(1) J. Meek and J. D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gazes*, Oxford, 1953, p. 157.

(Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la propagation des ultrasons dans un plasma.* Note de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

Moyennant des hypothèses simplificatrices on obtient l'équation de propagation d'une onde sonore dans un plasma. L'atténuation des ondes ultrasonores est donnée dans le cas des plasmas peu denses à basse pression.

Dans un article en cours de publication [1] j'ai analysé la propagation des ondes ultrasonores dans un plasma. L'étude de l'interaction entre les ondes sonores et le plasma permet de préciser certaines propriétés de ces derniers. On peut, en outre, envisager diverses applications, par exemple : le diagnostic d'un plasma, l'étude de l'entrée dans les couches ionisées de l'atmosphère d'un satellite ou d'une fusée, la mesure du taux d'ionisation d'un gaz dans un réacteur nucléaire.

On considère un plasma dans lequel, à l'aide d'un émetteur, on lance une onde ultrasonore longitudinale. L'onde est reçue sur un récepteur. On s'intéresse au mode de propagation de ces ondes et, en particulier, à la façon dont leur vitesse varie avec la fréquence des ultrasons, ainsi qu'à l'atténuation de ces ondes pour différents états du plasma.

L'analyse qui suit est simplifiée grâce aux hypothèses suivantes :

1° Au sein du plasma la neutralité des charges, $n_i = n_e$, est préservée. On tient compte des écarts à la neutralité à l'aide de l'équation de Poisson.

2° m/M est négligeable devant l'unité, m et M sont les masses de l'électron et de l'ion, respectivement.

3° La résistivité du plasma est nulle.

Les équations du plasma sont [2] :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \rho\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= -\nabla p,\\ \frac{mc^2}{n_e e^2}\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} &= \mathbf{E}+\frac{c}{e\,n_e}\nabla p_e,\\ \frac{\partial n_e}{\partial t} &= -\frac{\rho}{\mathrm{M}}\nabla.\mathbf{v}+\frac{c}{e}\nabla.\mathbf{j},\\ \frac{\partial n_i}{\partial t} &= -\frac{\rho}{\mathrm{M}}\nabla.\mathbf{v},\\ \nabla.\mathbf{E} &= 4\pi e c(n_i-n_e). \end{aligned}\right.$$

Les définitions suivantes sont utilisées :

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &\mathbf{v}=\frac{1}{\rho}(n_i\mathrm{M}\mathbf{v}_i+n_e m\mathbf{v}_e), \qquad p_e=\gamma_e k\mathrm{T}_e n_e,\\ &\rho=n_i\mathrm{M}+n_e m, \qquad p_i=\gamma_i k\mathrm{T}_i n_i,\\ &\mathbf{j}=\frac{e}{c}(n_i\mathbf{v}_i-n_e\mathbf{v}_e),\\ &\omega_p^2=\frac{4\pi n_e e^2}{m},\\ &\Omega^2=\frac{4\pi n_i e^2}{\mathrm{M}}=\omega_p^2\frac{m}{\mathrm{M}}. \end{aligned}\right.$$

On considère le cas où le plasma est isotherme, c'est-à-dire $T_e = T_i = T$ et où le nombre de degrés de liberté du gaz d'ions est le même que celui du gaz des électrons, c'est-à-dire

$$\gamma_e = \gamma_i = \gamma.$$

Dans ces conditions, à partir du système (1), on obtient

$$(3)\qquad \frac{1}{\gamma k T}\frac{\partial^4 p}{\partial t^4} - \frac{1}{m}\nabla^2\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \frac{\gamma k T}{mM}\nabla^4 p + \frac{\omega_p^2}{\gamma k T}\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \frac{2\omega_p^2}{M}\nabla^2 p = 0.$$

Considérons une onde ultrasonore plane longitudinale de la forme

$$(4)\qquad p = p_0 \exp i\omega\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

Une telle solution de l'équation (3) donne l'équation de dispersion suivante :

$$(5)\qquad \frac{1}{\gamma k T}(\omega^2 - \omega_p^2)V^4 + \left(\frac{2\omega_p^2}{M} - \frac{\omega^2}{m}\right)V^2 + \frac{\gamma k T}{mM}\omega^2 = 0.$$

L'équation (5) permet d'étudier la variation de la vitesse en fonction de la fréquence ω de l'onde ultrasonore. On trouve que pour $0 \leqq \omega \leqq \omega_p$ la vitesse de propagation décroît de $\sqrt{2}\,V_0$, à V_0; $V_0 = \sqrt{\gamma k T/M}$ est la vitesse de propagation du son dans le gaz non ionisé. Ce mode de propagation est appelé « onde ultrasonore ionique ». Tout se passe comme si l'onde était supportée par les ions et les électrons.

Pour des fréquences $\omega > \omega_p$ on trouve

$$(6)\qquad V_e^2 \simeq \frac{\gamma k T}{m}\,\frac{1}{1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2}}.$$

Pour ces fréquences tout se passe comme si seuls les électrons supportaient les ondes ultrasonores. Ce mode de propagation est appelé « onde ultrasonore électronique ».

Dans ce qui précède, on a considéré le cas d'un plasma isotherme et où le nombre de degrés de liberté du gaz d'ions et celui du gaz d'électrons étaient les mêmes. On peut, cependant, considérer d'autres cas, par exemple celui d'un plasma non isotherme.

D'autre part, en plus des ondes longitudinales la propagation des ondes transversales peut être envisagée.

L'étude de l'atténuation des ondes ultrasonores se simplifie si l'on néglige les pertes dues aux chocs entre ions et atomes neutres et ions et électrons. Ceci s'applique aux cas de plasmas peu denses à basse pression.

Le seul mécanisme de perte à retenir est celui du transfert de la quantité de mouvement, lors du choc élastique, de l'électron à l'atome neutre. Soit α l'atténuation par unité de longueur, on a

$$(7)\qquad \alpha \simeq \frac{\omega^2}{\omega^2\tau^2 + 1}\,\frac{4\eta}{3nMV^3},$$

η est la viscosité du gaz d'électrons due au transfert de la quantité de mouvement de l'électron à l'atome neutre lors des chocs, $1/\tau$ est la fréquence de ces chocs et V est la vitesse de phase des ondes ultrasonores, avec

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda = \frac{1}{3} nm(\bar{v})^2 \lambda\tau = \frac{8}{3\pi} n\tau k\mathrm{T}.$$

Pour les « ondes ultrasonores ioniques » considérons les deux cas suivants :

a. $\omega\tau < 1$, avec $\mathrm{V}^2 \cong 2\gamma k\mathrm{T}/\mathrm{M}$, il vient

(8) $$\alpha_1 \cong \frac{16}{9\pi} \frac{\omega^2\tau}{\gamma \mathrm{V}}.$$

b. $\omega\tau > 1$, avec $\mathrm{V}^2 = \gamma k\mathrm{T}/\mathrm{M}$, on a

(9) $$\alpha_2 \cong \frac{32}{9\pi} \frac{1}{\gamma \mathrm{V}\tau}.$$

Pour les « ondes ultrasonores électroniques » considérons le cas :

c. $\omega\tau > 1$, on a

$$\mathrm{V}^2 \cong \frac{\gamma k\mathrm{T}}{m},$$

il vient

(10) $$\alpha_3 \cong \frac{8}{9\pi} \frac{m}{\mathrm{M}} \frac{1}{\gamma \mathrm{V}\tau}.$$

(1) M. SURDIN, *Propagation of ultrasonic waves in plasmas.* Ce travail a été effectué alors que l'auteur était en 1960 professeur d'échange au N. C. State College, Raleigh (N. C.), U. S. A.

(2) L. SPITZER Jr, *Physics of fully ionized gases,* Interscience Publishers Inc., New-York, 1956.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur un nouveau principe de commande automatique de gain à grande dynamique, permettant des variations de gain à vitesses indépendantes du niveau d'entrée.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Barret**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons réalisé un amplificateur à gain commandé, destiné à l'amplification des signaux sismiques. Les principes mis en jeu dans cette réalisation permettent l'utilisation de la théorie linéaire de l'asservissement. La variation relative du niveau de sortie reste proportionnelle à la variation relative du niveau d'entrée quel que soit ce niveau.

La théorie des commandes automatiques de gain n'a jusqu'à présent reçu que les développements limités à la théorie non linéaire.

Nous proposons un principe nouveau, qui s'adapte au développement d'une théorie linéaire. Pour rendre la variation relative du signal de sortie dY/Y, proportionnelle à la variation relative de l'entrée dX/X, nous avons réalisé un amplificateur de gain A, en disposant un amplificateur G à commande exponentielle de gain, dans une chaîne directe et un démodulateur D, précédant un amplificateur logarithmique L dans une chaîne de réaction (*fig.* 1).

$$A = \frac{Y}{X} = \exp\left(-\mu\beta \log \frac{Y}{B}\right) \qquad (\mu,\ \beta \text{ et } B \text{ étant des constantes}).$$

Les conclusions de l'étude se résument ainsi :

1° *Régime permanent.* — En coordonnée logarithmique la fonction Y (X) est une droite de pente $1/(1 + \mu\beta)$, indépendante de X, dès que X est supérieur à un seuil g_0. Au-dessous du seuil, $y = x + g_0$; au-dessus, $y = (x + g_0)/(1 + \mu\beta)$.

2° *Stabilité.* — Le gain logarithmique global s'exprime linéairement à partir de la fonction de transfert $T(s)$ du filtre passe-bas $x(s)/y(s) = 1 + \mu\beta T(s)$, x et y représentent les logarithmes des enveloppes Y et X, grandeurs positives, par rapport au bruit d'entrée B. Pour les signaux aléatoires, X et Y sont les énergies moyennes non stationnaires. La recherche de la stabilité fait alors appel à la théorie linéaire, indépendamment du niveau d'entrée, lorsque celui-ci est supérieur au seuil. Cependant, l'effet de seuil intervient dans la stabilité, si le bruit ramené à l'entrée est inférieur à ce seuil. Dans ce cas, il faut revenir à l'équation différentielle non linéaire de $e(t)$; mais nous avons vérifié que très souvent, ou bien l'intégration est possible, ou la recherche des cycles limites est simple. Par exemple, si $T(s)$ n'a qu'un pôle, et si le gain logarithmique $g = g_0 - \mu e(t) + f(e)$ est tel que $f(e)$ soit un polynome, on obtient l'équation de Bernoulli :

$$e' + \frac{1 + \mu\beta}{\theta} e = \frac{\mu\beta}{\theta} \sum a_n e^n.$$

Si T (s) a deux pôles, l'équation s'écrit

$$e'' - \varepsilon e' + e(1 + \mu\beta) - \beta f(e) = 0.$$

En posant

$$\frac{de}{dt} = P(e, z) = z \qquad \text{et} \qquad \frac{dz}{dt} = Q(e, z) = \varepsilon z - (1 + \mu\beta) e + \beta f(e),$$

les points singuliers définis par $P = Q = 0$, du plan de phase, sont les solutions de $e = \beta f(e)/(1 + \mu\beta)$. Le théorème de Bendixson ([1]) montre qu'il n'y a pas de cycle limite, puisque $\partial P/\partial e + \partial Q/\partial z = \varepsilon$ ne change pas de signe dans le plan (z, e). Dans ce cas, le système est donc stable.

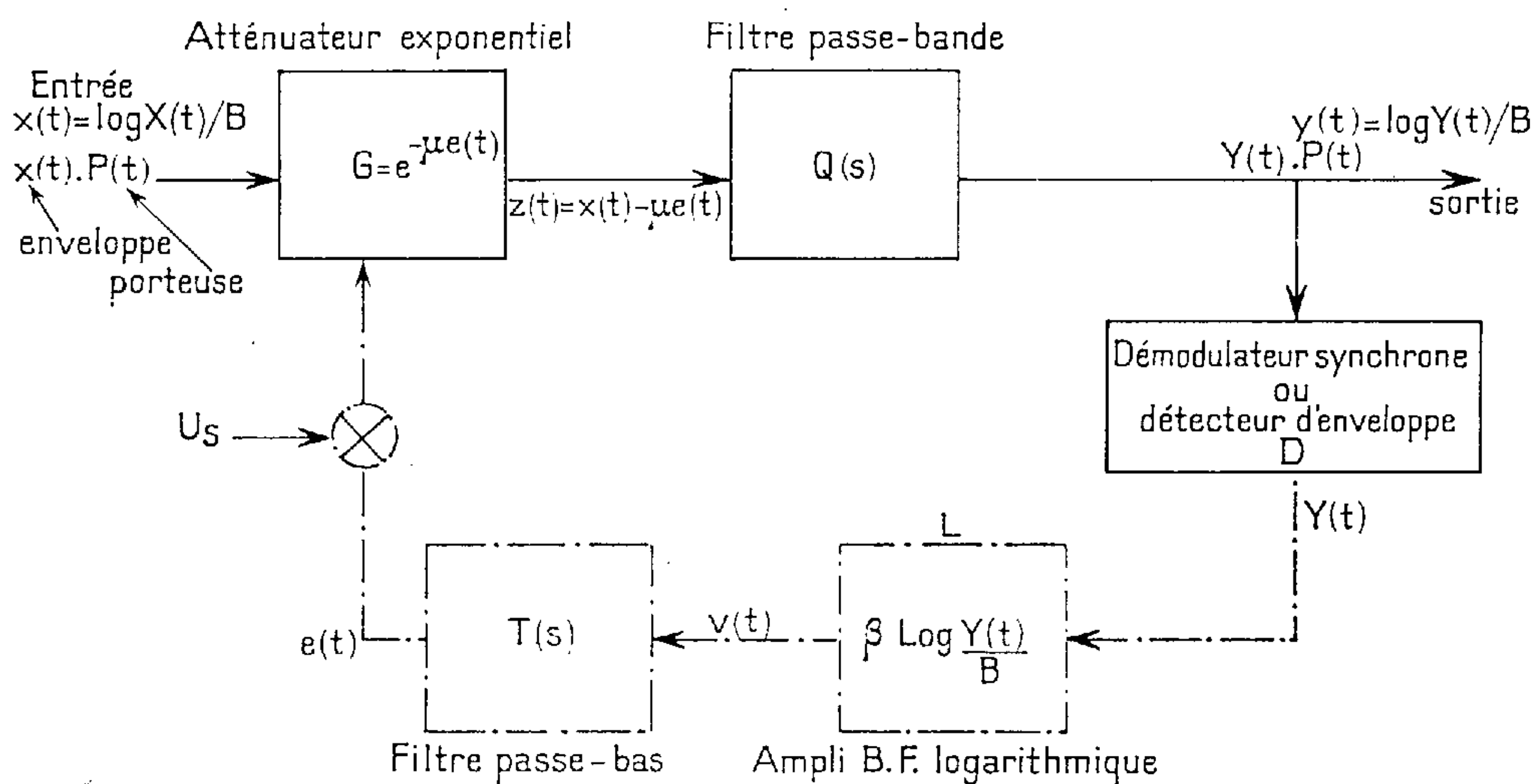


Fig. 1. — C. A. G. exponentiel à détection logarithmique.

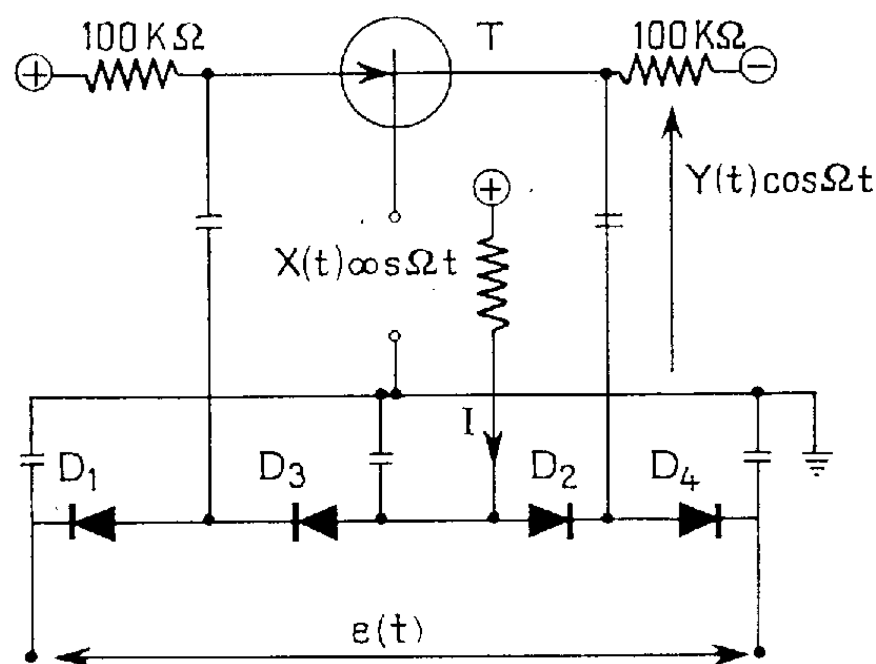


Fig. 2.

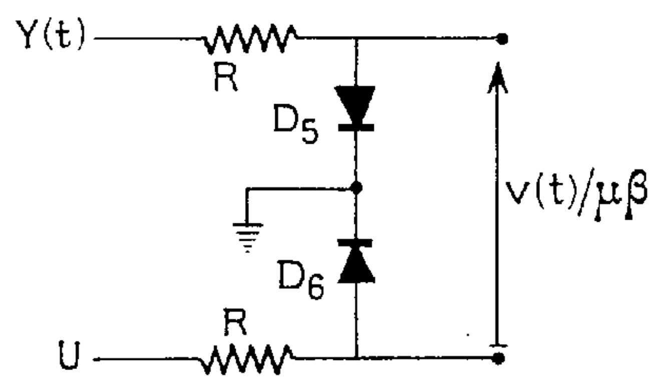
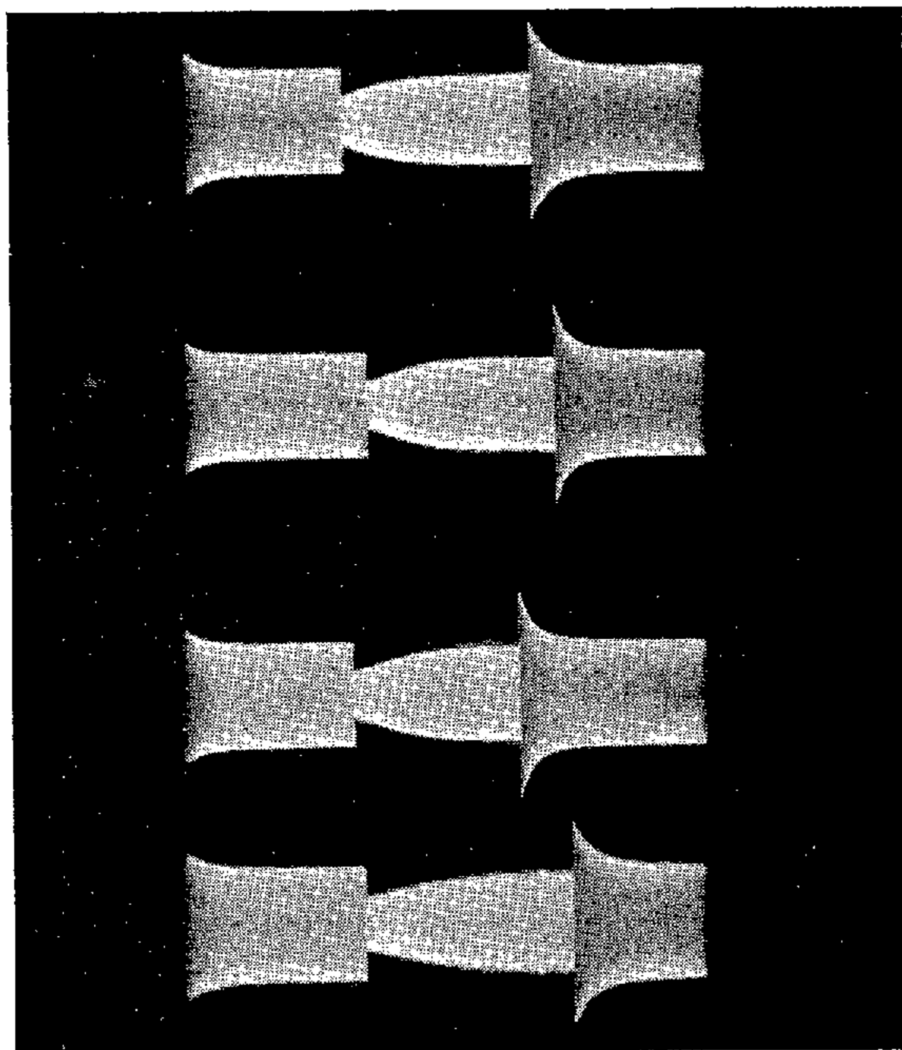


Fig. 3.

3° *Précision dynamique.* — Un échelon unité de porteuse appliqué à l'entrée à $t = 0$ fait passer la valeur initiale de l'enveloppe X_I à la valeur finale X_F. Il y correspond Y_I et Y_F, à la sortie. Si $T(s) = 1/(\theta s + 1)$, nous avons démontré la solution $Y(t)/Y_F = \exp[X_I/X_F . \exp(-(1 + \mu\beta) t/\theta)]$. Quelle que soit X, les transitoires de compression ($X_F < X_I$) ou d'expansion

($X_F > X_I$) ne dépendent que du rapport des niveaux d'entrée final et initial. La « constante de temps » est $1 + \mu\beta$ fois plus petite que la constante de temps du filtre passe-bas T (*s*).

Pour la vérification expérimentale, nous avons mis au point un amplificateur G à faible bruit, stable en température, dont le logarithme du gain est proportionnel, dans une large gamme, à la tension basse fréquence *e* (*t*) (*fig.* 2). Nous avons montré que, grâce à la compensation de courbures



	Expansion	Compression
10 mV	3,2 mV	10 mV
1 mV	320 μV	1 mV
100 μV	32 μV	100 μV
10 μV	3,2 μV	10 μV

Fig. 4. — Réponse transitoire du C. A. G. pour des variations de 10 dB du signal d'entrée.

des diodes D_1 D_2 D_3 D_4 dans ce dispositif, le gain à la fréquence porteuse s'écrit : $G_1 = I_{01}\, I_{03}/I_{02}\, I_{04} \exp[q\, e(t)/2\, KT]$, valable si le courant I injecté reste supérieur aux courants inverses et ne dépend pas de la température. *e* (*t*) est rendu proportionnel à T par l'utilisation d'un dispositif logarithmique différentiel à diodes au silicium (*fig.* 3) donnant

$$v(t) = \frac{kT}{q} \mathrm{Log}\left[\frac{Y(t)}{U} \frac{I_{06}}{I_{05}}\right].$$

Nous avons obtenu une commande automatique de gain linéaire, pour une variation de 100 dB du niveau de la porteuse à l'entrée, entre —20 et +60°.

La figure 4 montre l'indépendance de la vitesse des transitoires vis-à-vis de X.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) T. G. TRUXHALL, *Control system synthesis*, Mc Graw Hill, 1955, p. 644.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un dispositif asservissant l'excitation d'une machine synchrone au décalage de sa roue polaire.* Note (*) de MM. **Émile Pillet** et **Jacques Odin**, transmise par M. Louis Néel.

En utilisant un alternateur pilote et des amplificateurs, on peut asservir simplement l'excitation d'une machine synchrone à son décalage interne; l'adjonction d'un correcteur de phase permet d'obtenir un véritable amortissement des oscillations de couplage.

La méthode de mesure de l'angle de décalage interne est basée sur la mise en opposition, dans un montage électronique, de la tension de l'alternateur et d'une tension fournie par un alternateur pilote de même polarité monté en bout d'arbre :

— la première différence de potentiel représente le vecteur U;

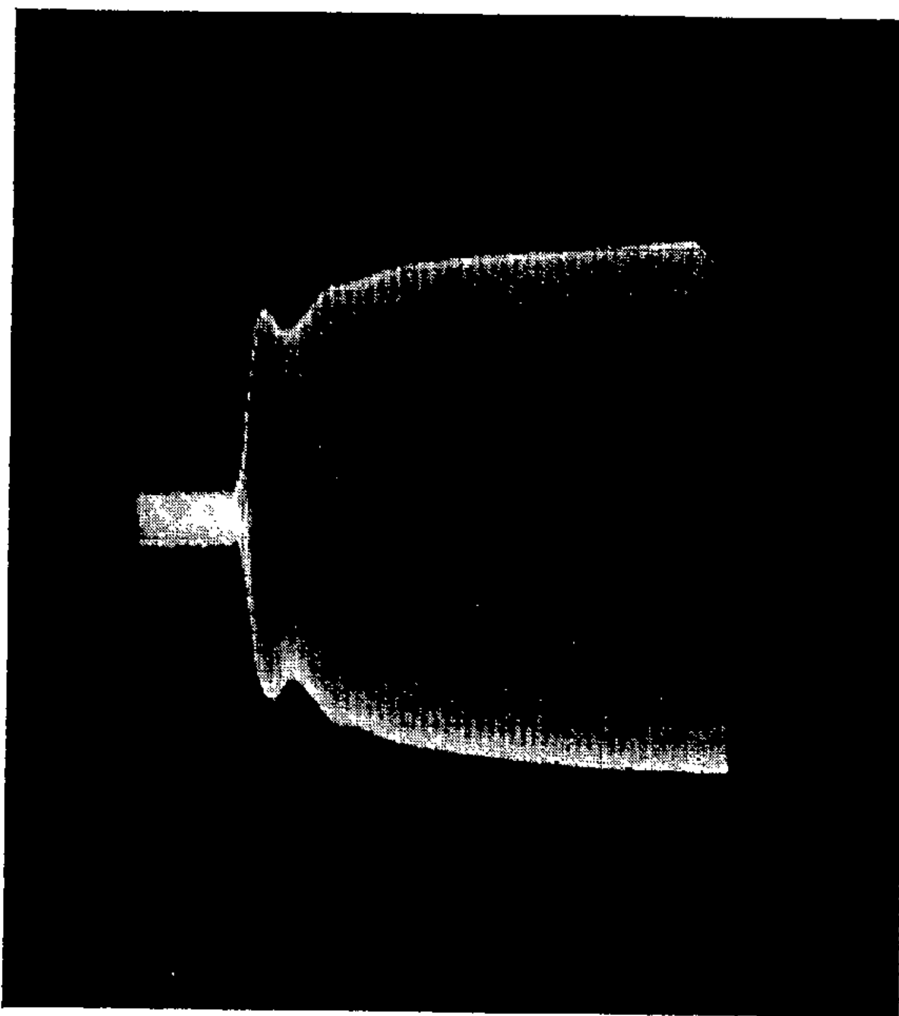
— la seconde représente, à un déphasage parasite constant près, le vecteur E.

Un appareil déphaseur permet de compenser cet angle.

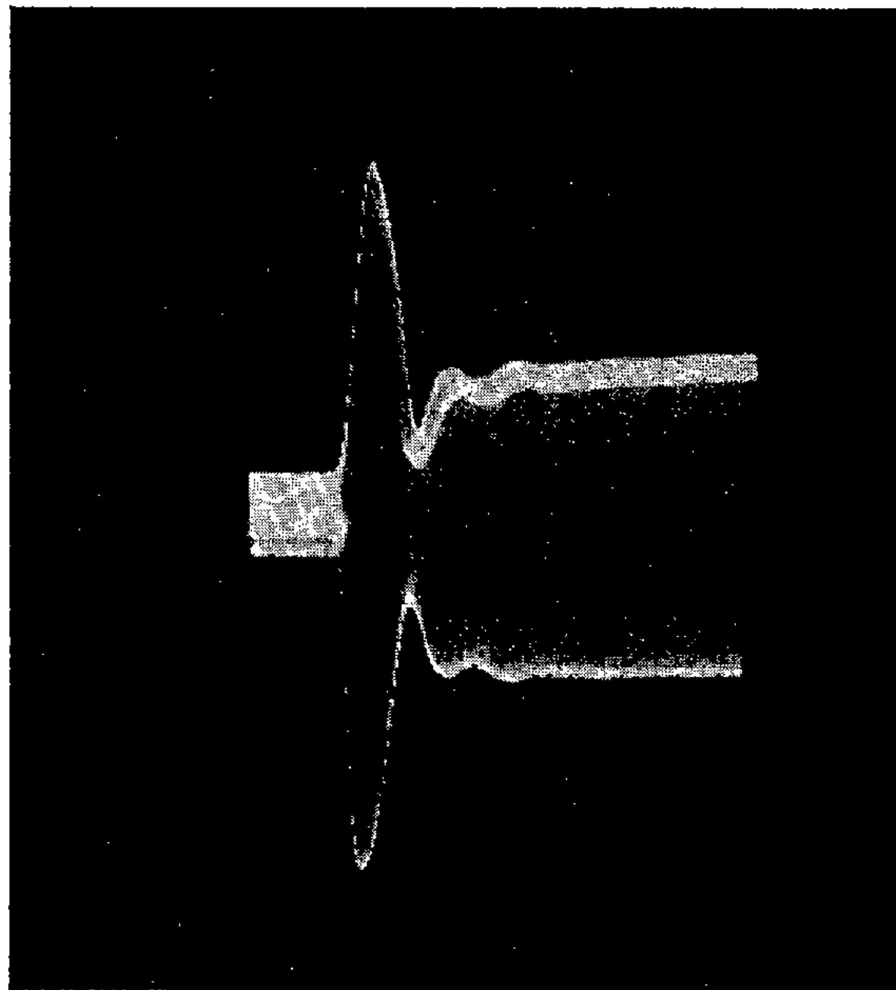
La différence de potentiel alternative délivrée par le dispositif a pour valeur efficace :

$$k \cos \frac{\delta}{2},$$

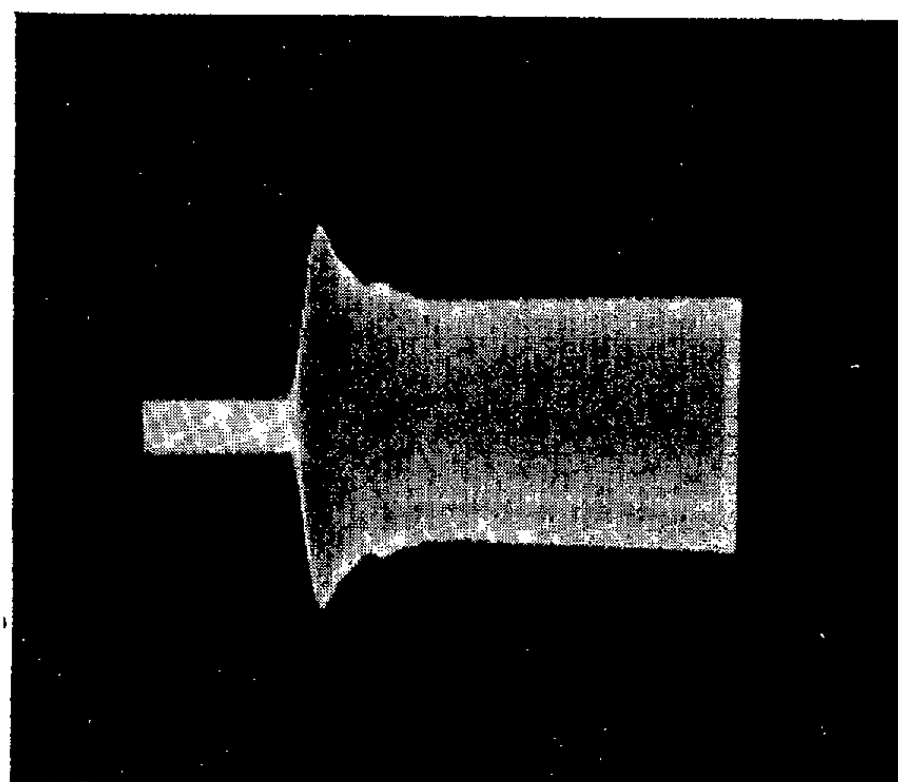
δ étant l'angle polaire.



Enregistrements.
Variation brutale de puissance de l'alternateur (o à 1 puissance nominale).
La machine n'a pas d'amortisseurs.
a. Correction pratiquement nulle.



b. La phase de la correction est mal réglée.



c. Correction optimale.

Cette tension, convenablement amplifiée dans un amplificateur électronique, agit sur l'amplificateur magnétique chargé de l'excitation de l'alternateur.

Cette même tension, appliquée à un oscilloscope balayé très lentement, permet d'enregistrer photographiquement les oscillations de la machine.

Les premiers essais ont montré, pour des variations brutales de charge allant de la puissance nulle à une fois et demie la puissance nominale, que le dispositif permettait :

— d'obtenir une stabilisation rapide du nouveau régime;

— de diminuer l'angle polaire, ce qui augmente la stabilité de la machine.

Dans une deuxième étude, nous avons supprimé les amortisseurs de l'alternateur et introduit, dans l'amplificateur électronique d'entrée, un correcteur de phase par circuit RC.

Le réglage de ce correcteur permet de faire varier les conditions d'amortissement. Dans les conditions optimales, l'expérience montre qu'il est possible, grâce à l'asservissement d'excitation, d'amortir un alternateur par un dispositif à action purement longitudinale qui possède, de plus, un temps de réponse beaucoup plus court que les dispositifs classiques.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique de Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude spectroscopique de la réaction de l'azote actif sur* H_2S. *Observation de l'émission d'un système de bandes attribué au radical* NS. Note de MM. **Guy Pannetier**, **Pierre Goudmand**, Mlles **Odile Dessaux** et **Nicole Tavernier**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique des flammes atomiques (1) a été utilisée. La chambre à réaction avait été conçue de manière à pouvoir permettre l'enregistrement du dard jaune rosé de l'azote caractérisé par les émissions du second système positif $^3\Pi_u — {}^3\Pi_g$ de N_2, du système $^2\Sigma_u^+ — {}^2\Sigma_g^+$ de l'ion N_2^+, en plus du premier système positif $^3\Pi_g — {}^3\Sigma_u$ seul présent dans la postluminescence de l'azote atomique, dite de Lewis-Rayleigh.

a. Considérations générales. — L'arrivée d'un très faible débit de H_2S dans la chambre à réaction entraîne un raccourcissement du dard de l'azote autour duquel apparaît une luminescence grisâtre.

Un spectre caractéristique de la réaction n'a pu être enregistré qu'en localisant l'extrémité du dard sur la fente du spectrographe avec un temps de pose égal à 10 h. En centrant au-dessus n'apparaissent que les trois systèmes bien connus de l'azote et de l'ion N_2^+, en dessous seule une faible émission du système $^3\Pi_g — {}^3\Sigma_u$ de N_2 était décelée.

Aucune émission des bandes $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^+$ de S_2 ni des systèmes β et α de NS dans l'ultraviolet n'a pu être mise en évidence. Les seules bandes obtenues semblent n'avoir jamais été signalées. Au nombre de 16, elles sont toutes dégradées vers le rouge.

b. Nouveau système de bandes. — Les têtes des bandes ont été mesurées avec une précision de 0,2 Å équivalente à une erreur de 1 cm^{-1} sur le nombre d'ondes sauf pour les bandes situées vers les plus grandes longueurs d'onde pour lesquelles les mesures ont été effectuées à 0,5 Å près, soit 3 cm^{-1}.

Ces bandes se groupent par deux avec un $\Delta\nu$ variant entre 132 cm^{-1} et 149 cm^{-1} et semblent ainsi définir deux systèmes voisins. Chacun d'eux peut être classé d'une manière très satisfaisante (*cf.* tableaux I et II) en un schéma vibrationnel à double entrée de Deslandres caractéristique de molécules diatomiques.

La bande d'intensité faible à 4 308,0 Å (ν = 23 213 cm^{-1}) y apparaît comme satellite de la bande intense à 4 328,5 Å (ν = 23 103 cm^{-1}). La bande 1,4 à 4 860 Å du premier système n'a pas de correspondant dans le second : celle-ci pourrait être recouverte par une émission plus intense de l'azote. Chaque bande du premier système est légèrement plus intense que celle des mêmes niveaux dans le second système.

Les tableaux ci-joints nous permettent une analyse vibrationnelle des niveaux inférieurs C′ et C″.

Dans la première progression horizontale ($v' = 0$) nous trouvons

$$C' \left\{ \begin{array}{l} \Delta G''_{(0+\frac{1}{2})} = 1133, \quad \Delta G''_{(1+\frac{1}{2})} = 1121, \quad \Delta G''_{(2+\frac{1}{2})} = 1108, \\ \qquad \Delta^2 G'' = 12, \quad \Delta^2 G'' = 13; \end{array} \right.$$

$$C'' \left\{ \begin{array}{l} \Delta G''_{(0+\frac{1}{2})} = 1147, \quad \Delta G''_{(1+\frac{1}{2})} = 1123, \quad \Delta G''_{(2+\frac{1}{2})} = 1096, \\ \qquad \Delta^2 G'' = 24, \quad \Delta^2 G'' = 27. \end{array} \right.$$

Soit en négligeant les termes du troisième ordre :

$$C' \left\{ \begin{array}{l} \omega_0 x_0 = \omega_e x_e = \Delta^2 G'' = 2 = 6\ \text{cm}^{-1}, \\ \omega_0 = \Delta G''_{(0+\frac{1}{2})} + \omega_0 x_0 = 1139 \quad », \\ \omega_e = \Delta G''_{(0+\frac{1}{2})} + \Delta^2 G'' = 1145 \quad »; \end{array} \right. \qquad C'' \left\{ \begin{array}{l} \omega_0 x_0 = \omega_e x_e = 12{,}5\ \text{cm}^{-1}, \\ \omega_0 = 1159{,}5 \quad », \\ \omega_e = 1172 \quad ». \end{array} \right.$$

TABLEAU N° 1 Système D→C′

	0	1	2	3	4
0	24234	23213 23101	21980	20872	
1			22782	21671	20575
2					21381

TABLEAU N° 2 Système D→C″

	0	1	2	3	4
0	24102	22955	21832	20736	
1			22633	21537	
2					21254

TABLEAU N° 3

	0	1	2	3	4
0	4126,6 4149,1	4308,0 4328,8 4356,2	4549,6 4580,3	4791 4822,5	
1			4389,4 4418,4	4614,5 4643	4860
2					4679 4705

Nouvelles bandes de NS : Pose 10 heures

Aucune progression verticale ne contenant plus de deux termes, le calcul direct des constantes vibrationnelles des niveaux supérieurs D est impossible. Toutefois, une extrapolation approximative est rendue possible sur la progression $v'' = 4$ en calculant les nombres d'onde des bandes 4,0 dans le premier système et 4,0 et 4,1 dans le second d'après les données établies plus haut. En dehors de son caractère non expérimental, ce calcul est entaché d'une erreur importante du fait de l'imprécision sur les mesures des bandes 4,2 à 4 679 et 4 705 Å. Il semble cependant probable que le niveau supérieur soit le même dans les deux systèmes avec des constantes vibrationnelles de l'ordre de $\omega_e x_e = 4{,}5$ et $\omega_e = 808$. L'application de la relation $T_e = \nu_{0,0} - 0{,}5\,(\omega'_e - \omega''_e) + 0{,}25\,(\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e)$ aux deux systèmes conduit aux valeurs $T_e = 24\,402$ pour le système D → C′ et $T_e = 24\,278\ \text{cm}^{-1}$ pour le système D → C″. Soit une différence entre C′ et C″ équivalente à $124\ \text{cm}^{-1}$.

c. Considérations théoriques. — L'émission obtenue, qui ne subit pas de déplacement isotopique en substituant D_2S à H_2S, a été attribuée au radical NS et possède une structure vibrationnelle du type $^2\Pi \rightleftharpoons {}^2\Sigma$ [2], analogue au système connu γ de NS.

L'application des règles de corrélation entre états atomiques et moléculaires aux atomes $N(^4S)$ et aux atomes $S(^3P_2)$, $S(^3P_1)$, $S(^3P_0)$ et $S(^1D_2)$ excités avec des énergies faibles respectivement équivalentes à 0,397,594 et 9 239 cm^{-1} permet de prévoir quatre états $^2\Sigma$ (trois $^2\Sigma^+$ et un $^2\Sigma^-$), ainsi que quatre couples d'état $^2\Pi(^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ d'énergie voisine).

Le système observé serait alors $D(^2\Sigma) \rightarrow C(^2\Pi)$ $(C'^2\Pi_{1/2}$ et $C''^2\Pi_{3/2})$. Son apparition au voisinage du dard de l'azote laisse penser à une excitation par collision avec des molécules excitées de l'azote : impossible dans la zone de luminescence de Lewis-Rayleigh où l'énergie électronique utilisable de la molécule $^3\Pi_g$ de N_2 est insuffisante pour exciter la molécule NS dans l'état $D(^2\Sigma)$, une telle excitation est énergétiquement réalisable par les molécules $N_2(^3\Pi_u)$ ou $N_2^+(^2\Sigma_u^+)$ dont l'énergie n'est toutefois pas suffisante pour amener le radical NS à émettre dans l'ultraviolet.

La non-observation du nouveau système dans la décharge électrique azote-soufre (3) qui a permis d'identifier les systèmes β et γ de NS peut être attribuée à deux origines.

1° Ces bandes étaient complètement recouvertes par celles intenses et diffuses de S_2;

2° les états responsables du système, en particulier $D(^2\Sigma)$ ne peuvent apparaître sous une excitation trop forte : énergie de dissociation faible ou prédissociations causées par le grand nombre de niveaux électroniques de même type qui peuvent être formés.

(1) R. J. Strutt, *Proc. Roy. Soc.*, A, 88, 1913, p. 539.
(2) G. Hertzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Toronto, 1950.
(3) A. Fowler et C. J. Bakker, *Proc. Roy. Soc.*, A, 134, 1932, p. 28.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, Faculté des Sciences Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

ÉLECTROOPTIQUE. — *Influence du taux d'harmonique de l'onde d'alimentation sur la luminance moyenne d'une cellule électroluminescente.* Note (*) de M. **Gilles Batailler**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions mis en évidence la possibilité d'autooscillations d'un système bouclé dont la chaîne directe était constituée par l'association d'une cellule électroluminescente et d'un détecteur sensible (photomultiplicateur 1 P 21). En dehors des conditions d'instabilité, le montage permet la genèse d'ondes complexes. La présente Note a pour but l'étude de la luminance moyenne de la cellule en fonction du taux de l'harmonique ramené par amplification sélective de l'onde alternative de luminance.

Le montage permettant la mesure de l'harmonique choisi et son addition au fondamental nécessite la présence d'une cathode suiveuse pour l'alimentation en basse impédance de la cellule électroluminescente; l'addition sans interaction des deux circuits (fondamental et harmonique) est effectuée dans le circuit de grille à haute impédance.

La relation luminance-tension de la forme générale

$$L = A\, e^{-\frac{b}{\sqrt{V}}}$$

valable pour une alimentation alternative en onde pure est également valable en fonction des volts efficaces pour une onde d'alimentation chargée en harmonique, à condition que le taux d'harmonique reste le même (*fig.* 1). La figure 2 met en évidence la non-linéarité des caractéristiques à taux variable entraînant des valeurs de luminance en ondes complexes supérieures, égales ou inférieures aux luminances dues au fondamental de même valeur efficace ([1]).

Pour une onde complexe formée d'un fondamental et d'un harmonique, les courbes à taux constant forment un faisceau de droites de pentes et d'ordonnées à l'origine fonction du taux et de l'ordre de cet harmonique.

Pour un harmonique donné la luminance résultante est alors de la forme

$$L_r = A''(\tau)\, e^{-\frac{b''(\tau)}{\sqrt{V_r}}},$$

V_r étant la tension efficace de l'onde complexe, A'' et b'' étant constants pour un taux donné, cependant qu'individuellement, le fondamental et l'harmonique conduisent aux luminances composantes

$$L = A\, e^{-\frac{b}{\sqrt{V}}}, \qquad L' = A'\, e^{-\frac{b'}{\sqrt{V'}}},$$

V et V′ étant liés par les relations électriques

$$V_r = \sqrt{V^2 + V'^2}, \qquad \tau = \frac{V'}{V} \qquad \text{(taux de l'harmonique)}$$

On obtient finalement la luminance résultante sous la forme :

$$\frac{L_r}{L}=\frac{A''(\tau)}{A}\left(\frac{L}{A}\right)^{\frac{b''(\tau)}{b}\{1+\tau^2\}^{-\frac{1}{4}}-1}$$

permettant l'étude de L_r par rapport à L.

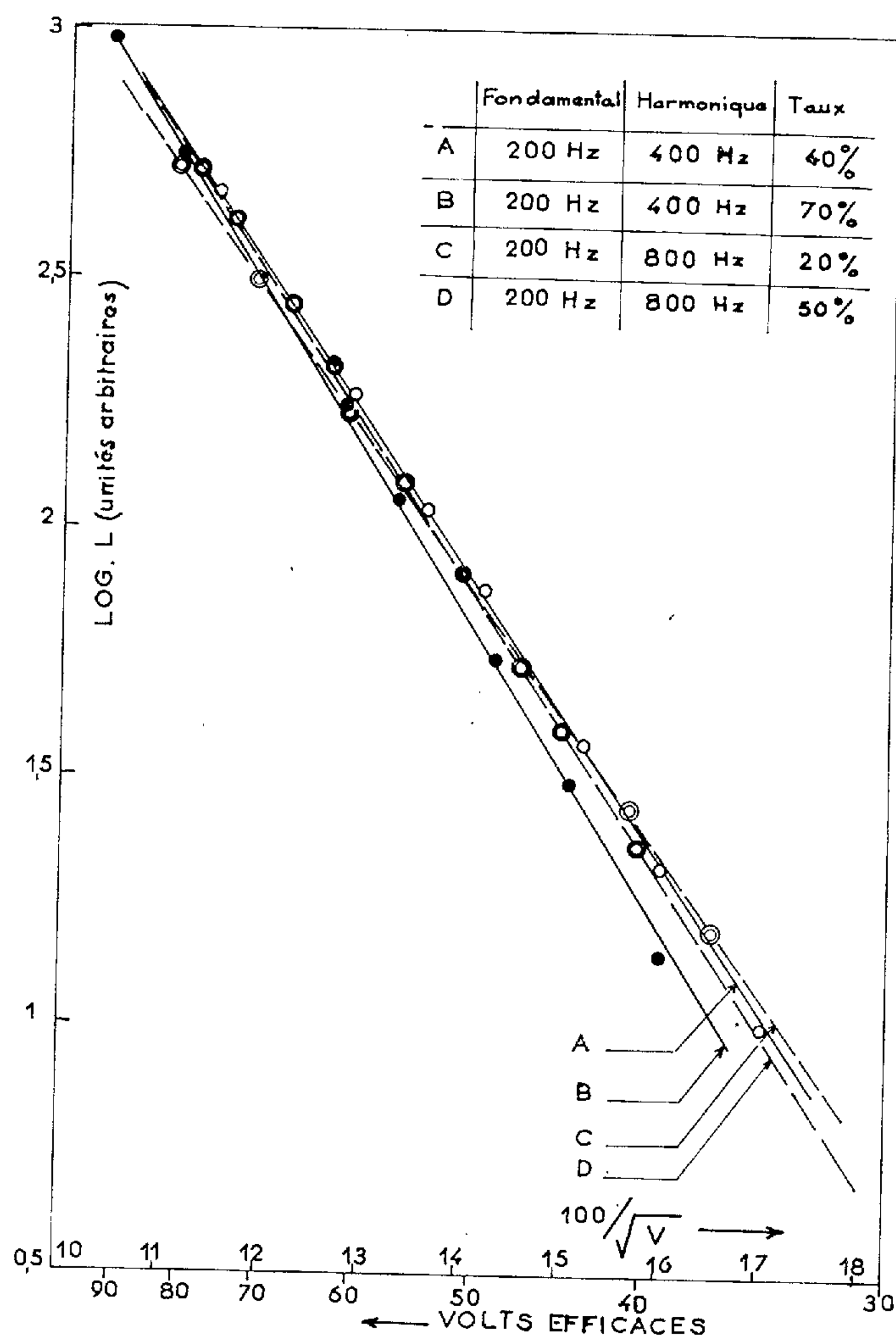


Fig. 1. — Log L en fonction de $1/\sqrt{V_{eff}}$ pour une onde complexe à taux d'harmonique constant.

On voit ainsi que L_r dépend du domaine de tension, des caractéristiques technologiques des cellules, du taux de l'harmonique, de l'ordre de l'harmonique, de la fréquence du fondamental.

L'addition d'un harmonique de taux donné entraîne une augmentation de luminance par rapport à celle obtenue en onde pure de même valeur efficace pour toute tension inférieure à la tension limite

$$\sqrt{V_l}=\frac{b(1-K(\tau))}{\operatorname{Log}\frac{A}{A''(\tau)}},\qquad \text{avec}\quad K(\tau)=\frac{b''(\tau)}{b}(1+\tau^2)^{-\frac{1}{4}}.$$

Cette limite est influencée par les positions relatives de la caractéristique (Log L, $1/\sqrt{V}$) du fondamental et de l'onde complexe à taux constant. Les différents cas envisagés conformément aux résultats expérimentaux conduisent pour la luminance résultante ou pour la tension limite à des

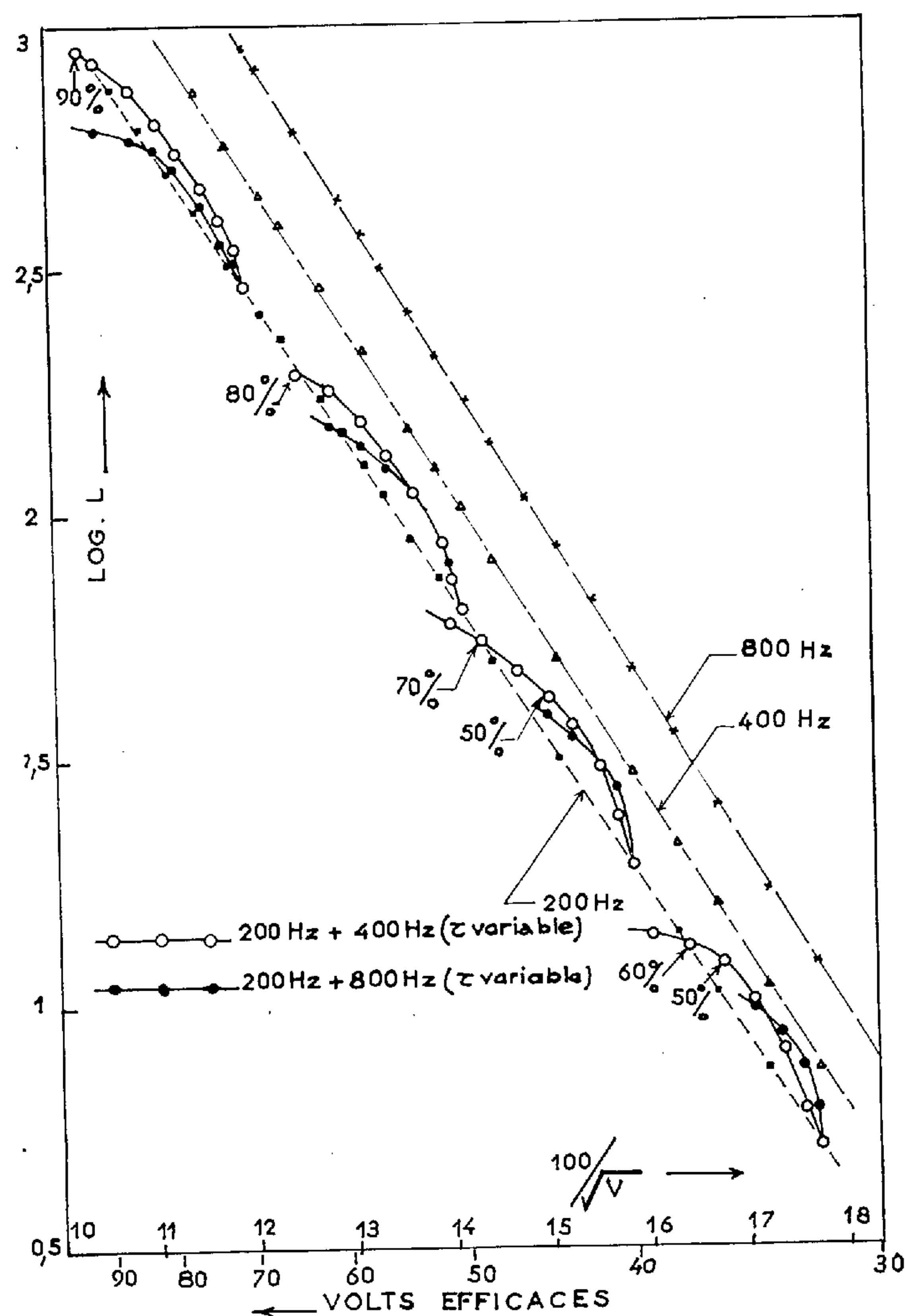


Fig. 2. — Caractéristique (Log L, $1/\sqrt{V_{eff}}$) dans le cas d'une onde complexe pour différentes valeurs du fondamental et un taux d'harmonique variable (en traits interrompus : caractéristiques en ondes pures.)

valeurs en bon accord avec l'expérience. D'une façon générale, pour les taux importants, la luminance moyenne en onde complexe reste inférieure à celle obtenue en onde pure dans un plus grand domaine de tension, cet écart étant d'autant plus important que l'ordre de l'harmonique ramené est plus grand.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) G. BATAILLER et J. PRAGOUT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 81.

(*Laboratoire d'Électronique appliquée, Faculté des Sciences de Poitiers.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude, par diffusion des rayons X, des défauts formés dans un monocristal de fluorure de lithium irradié aux neutrons thermiques à* — 195°C. Note (*) de Mme **Marianne Lambert**, Mlle **Simone Lefebvre** et M. **André Guinier**, transmise par M. Francis Perrin.

A la température ambiante, puis au cours du recuit de l'échantillon à des températures croissantes, on observe la présence de « gros » défauts caractérisés par une remarquable homogénéité en taille.

Dans nos précédentes études des défauts de structure créés par irradiation dans des monocristaux de fluorure de lithium, les échantillons étaient irradiés dans un canal de pile sans qu'aucune précaution spéciale soit prise pour en fixer la température. La température d'irradiation, mal connue, était probablement comprise entre 50 et 150°C. Des mesures effectuées au moyen des rayons X avaient permis de mettre en évidence la présence de gros défauts : cavités, plaquettes de lithium ayant une épaisseur de quelques distances atomiques, grains de lithium métallique ([1]).

La formation de ces défauts pouvait être due à la mobilité, à la température de l'irradiation, des défauts primaires introduits dans les cristaux. Pour distinguer les rôles des deux facteurs : irradiation et température, il nous était nécessaire de reprendre les premières expériences sur des échantillons irradiés à basse température. Un dispositif d'irradiation à la température de l'azote liquide ayant été mis au point au Commissariat à l'Énergie nucléaire de Saclay ([2]), nous avons pu obtenir des échantillons maintenus à — 195°C pendant l'irradiation et ayant reçu 3.10^{18} neutrons thermiques par centimètre carré. Après irradiation, ils ont été réchauffés à la température ambiante, puis éventuellement soumis à des recuits. Tous les examens ont eu lieu à la température ambiante; nous nous proposons, dans une seconde étape, de commencer nos mesures dès — 190°C sans laisser les cristaux se réchauffer.

Après irradiation et avant tout recuit, les cristaux examinés donnent lieu à une diffusion des rayons X isotrope autour de l'origine du réseau réciproque, et du type en anneau (*fig.* 1), déjà observée pour certains alliages (Al-Ag, Al-Zn) au cours du durcissement structural ([3]). Nous admettons que le phénomène est dû à la présence, dans le cristal, de zones d'hétérogénéité de la densité électronique à structure complexe.

Plusieurs modèles simples nous donneraient une telle répartition d'intensité :

1° une cavité dans le cristal entourée d'une région riche en atomes interstitiels, tous les atomes contenus initialement dans la cavité se trouvant dans la couronne superficielle. Ces zones pourraient être alors les fins de trajectoires de la particule α et du noyau de tritium produits par la réaction $^{6}Li\,(n, \alpha)\,^{3}H$;

2° un centre de condensation de lacunes, c'est-à-dire une cavité entourée d'une zone sans lacunes dans un cristal contenant par ailleurs une densité uniforme de lacunes.

Dans ces deux cas, la zone se réduit à un cœur de densité électronique nulle entouré d'une couche de densité électronique supérieure à celle du cristal moyen. A partir de la courbe expérimentale, on peut déterminer les rayons de giration de la cavité et de la zone : $R_1 = 2{,}7$ Å, $R_2 = 13{,}5$ Å, ce qui correspondrait à des sphères de rayon 3,5 et 17,5 Å. Le nombre de

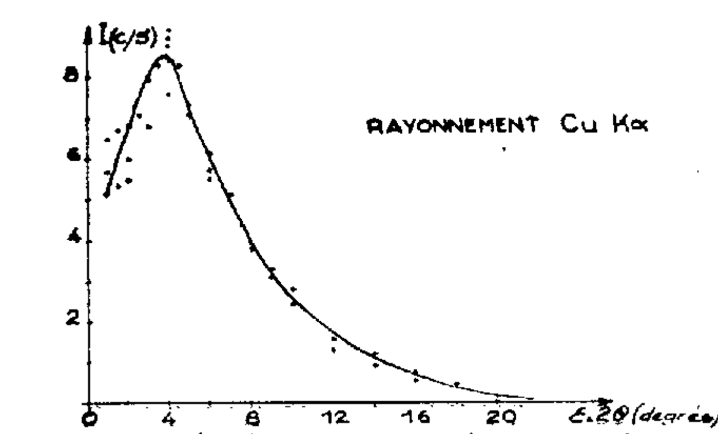


Fig. 1 *Intensité diffusée à la température ambiante*

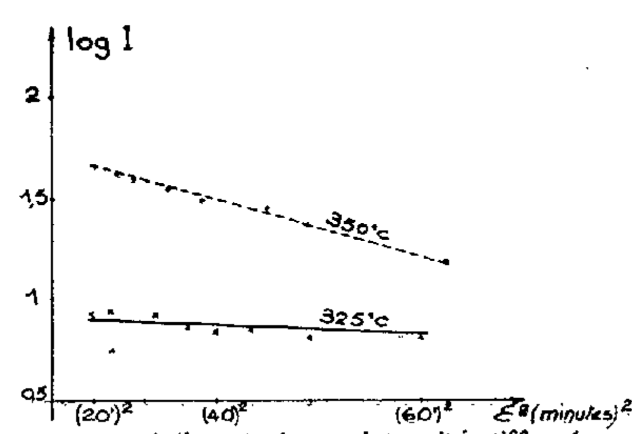


Fig. 3 *Variation du $\log_{10}$ intensité diffusée en fonction du carré de l'angle de diffusion*

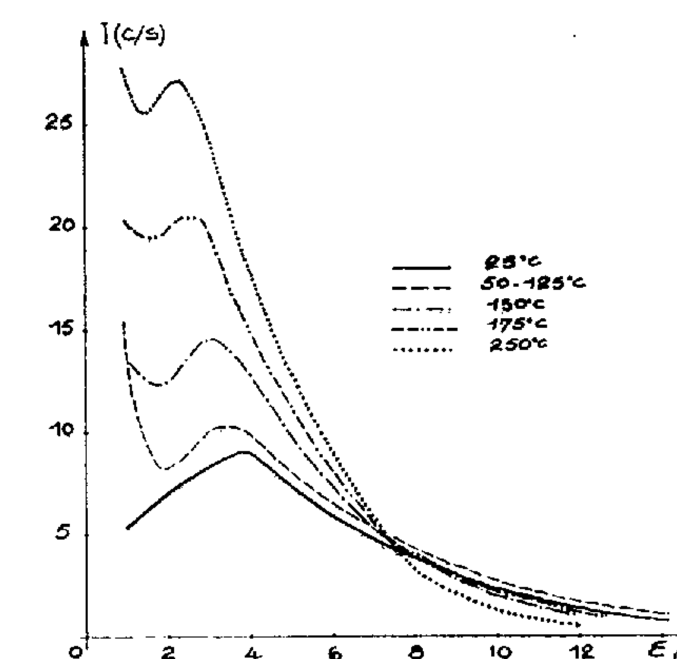


Fig. 2 *Déplacements de la courbe de diffusion au cours de recuits successifs de 1 heure de 25 en 25°C*

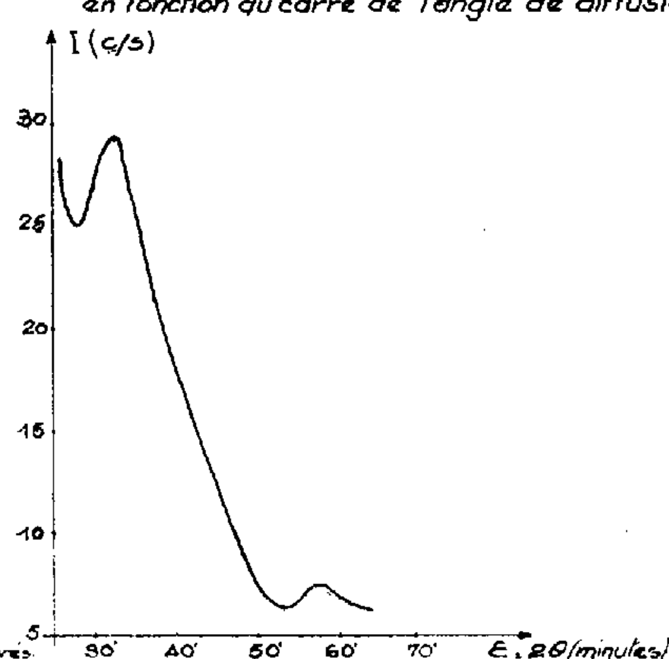


Fig. 4 *Intensité diffusée suivant l'axe (100) par le cristal chauffé 5 heures à 600°C*

zones (3.10^{19} par centimètre cube) est grand, il est du même ordre de grandeur que le nombre de fissions ($1{,}3.10^{19}$ par centimètre cube), ce qui est en bon accord avec notre premier modèle. Dans le cas du second modèle, le rapport des rayons R_1 et R_2 permet de déterminer la concentration en lacunes du cristal, soit $(R_1/R_2)^3 = 8.10^{-3}$, valeur qui est en accord avec la diminution de densité de 1 % observée pour le même cristal ([4]).

Lorsqu'on chauffe le cristal pendant 1 h à des températures croissantes, de 25 en 25°C, on observe :

1° un déplacement de l'anneau de diffusion. Le maximum de diffusion se déplace vers les petits angles en même temps que l'intensité croît (*fig.* 2) : les zones grossissent. Cette évolution existe dès la température ambiante mais elle est alors très lente, elle ne devient rapide qu'au-dessus de 150°C, c'est-à-dire lorsque la mobilité des lacunes d'ion positif devient importante;

2° l'apparition à 325°C d'une diffusion aux petits angles dont l'intensité présente un maximum au centre de l'espace réciproque et décroît constamment lorsque l'angle de diffusion ε augmente. L'intensité diffusée augmente rapidement avec la température de recuit du cristal. Après chauffage à 350°C, elle varie comme $\exp(-K\varepsilon^2)$ (*fig.* 3). Au-dessus de 350°C, la loi simple précédente n'est plus vérifiée. La diffusion observée est due à la présence dans le cristal de régions dont la densité électronique est modifiée (5) : ces zones sont réparties au hasard dans l'échantillon. Après recuit à 350°C, leur taille est homogène et correspond alors à un rayon de giration de 28 Å.

Ces résultats sont à rapprocher des résultats obtenus dans le cas de cristaux irradiés à la température de la pile (5) : nous pensons donc qu'il se forme cette fois encore des cavités. Après recuit de l'échantillon à 350°C, les mesures quantitatives conduisent à 10^{16} cavités/cm^3, soit à une concentration atomique lacunaire de $1{,}6.10^{-3}$. Les cavités apparaissent ici par recuit à la température où les lacunes d'ion négatif commencent à bouger (6);

3° au-dessus de 400°C, l'énergie diffusée se localise de plus en plus au voisinage immédiat du faisceau direct mais en même temps sa répartition devient anisotrope : on obtient la figure d'interférences que donneraient des fentes de même largeur a, parallèles aux directions [100] du cristal. La largeur a varie de 200 à 250 Å entre 500 et 700°C (*fig.* 4). Nous attribuons cet effet à la croissance, dans le cristal de fluorure de lithium, d'objets cylindriques allongés suivant les directions [100] : grains de lithium métallique ou cavités.

De cette étude, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

1° après irradiation à la température de l'azote liquide, puis réchauffement à la température ambiante, un cristal de fluorure de lithium renferme des *défauts non ponctuels*. Ceux-ci sont créés, soit directement par irradiation puis « gelés » à la température ambiante, soit par condensation partielle de défauts primaires au cours du réchauffement des cristaux;

2° à une température et pour une durée de recuit données, les défauts ont une *taille bien déterminée*;

3° un chauffage ultérieur à l'irradiation ne joue pas le même rôle qu'un chauffage en cours d'irradiation : en effet, des cavités se forment directement sous irradiation à 100°C, alors qu'elles n'apparaissent, par recuit, qu'à une température supérieure à 325°C.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) M. LAMBERT, *Thèse*, Paris, 1958.
(2) Dispositif mis au point par MM. Roubeau, Morin, Testard et Der Nigohossian.
(3) A. GUINIER, *Solid State Physics*, 9, Academic Press Inc., New-York, 1959.
(4) A. JOUGLA, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, 1961.
(5) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2791.
(6) P. BERGÉ, *Thèse*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formations d'oxydes de plomb amorphes et hydrates par oxydation anodique.* Note de MM. **Pierre Chartier** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre la possibilité de préparer par oxydation anodique en milieu alcalin des oxydes de plomb amorphes et hydratés qui conduisent aux oxydes pseudo-cubiques.

Nous avons étudié par des méthodes chimiques et physiques les produits formés à une anode de bioxyde de plomb α-PbO_2 maintenue à un potentiel constant supérieur au potentiel de décharge des ions OH^-, afin de fixer des conditions thermodynamiques déterminées de formation. L'électrolyte est une solution normale de soude ayant dissout 0,05 mole d'acétate de plomb à 3 mol d'eau. Le potentiel anodique est maintenu à + 1,250 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

L'évolution de l'oxygène à l'anode provoque, concurremment au dépôt de α-PbO_2 peu adhérent à l'électrode, la formation d'un produit verdâtre qui se répand dans le bain. Après 2 h d'électrolyse, on filtre et lave à la soude diluée avant de rincer à l'eau distillée, pour éliminer les ions plombates PbO_3H^-. Ces ions formés lors de l'électrolyse conduiraient par hydrolyse, quel que soit le pH, à la variété β-PbO_2. Sans cette précaution et en traitant directement à l'eau distillée, cette hydrolyse précipiterait la variété β-PbO_2 pendant le lavage. Malgré plusieurs décantations successives, le produit contient toujours des traces de α-PbO_2, dense, vraisemblablement détaché de l'anode, comme le montre l'examen aux rayons X. Le produit lui-même est amorphe. Il est ensuite séché dans un dessiccateur à vide, et non à l'étuve, pour éviter sa décomposition au-dessus de 60°C.

L'attaque nitrique par de l'acide de densité 1,2, à l'ébullition, dissout une partie du produit à l'état de plomb divalent, et laisse un résidu, mélange des deux variétés de bioxydes α-PbO_2 et β-PbO_2.

Avec la soude normale à l'ébullition on obtient la variété β-PbO_2 seule, les raies de la variété α sous-jacente n'apparaissant pas plus intenses.

Ces deux observations permettent de penser que nous sommes en présence d'un composé intermédiaire d'oxydation du plomb, et non d'un mélange amorphe de bioxyde et de protoxyde. Notons que l'électrolyse, effectuée dans les mêmes conditions, mais à la température de 60°C, conduit à la formation dans le bain non d'un produit d'oxydation intermédiaire, mais de la variété β-PbO_2 pure, comme le montre l'analyse aux rayons X.

L'analyse thermogravimétrique dans l'air et dans l'azote, de manière classique, alliée à la méthode différentielle décrite par Waters ([1]) nous a permis de mettre en évidence que le produit retient de l'eau jusqu'à 345°C. Cette température est constante même si la teneur en H_2O, qui varie de 3 à 5 %, est différente d'une préparation à l'autre. Elle se traduit par

un pic exothermique sur la courbe d'analyse thermique différentielle. Ceci permet de penser à un phénomène fondamental dans la transformation tel que la rupture de liaisons hydrogène.

A cette température marquée par un point d'inflexion sur la courbe de décomposition thermique, la teneur en oxygène correspond à la formule PbO_x, avec $x = 1,57 \pm 0,02$, limite supérieure des oxydes pseudo-cubiques PbO_n, avec n compris entre 1,34 et 1,57.

La pyrolise pendant 20 h dans l'air et à la température de 325°C, conduit à un composé PbO_x, avec x compris entre 1,49 et 1,52. Il s'agit vraisemblablement d'un mélange des deux phases limites des solutions solides ordonnées (²) $PbO_{1,42}$ et $PbO_{1,55}$, comme le montre l'examen des clichés de rayons X.

Ceci permet de penser qu'en solution alcaline il se forme à une anode de bioxyde de plomb et dans les conditions décrites, des oxydes non stœchiométriques amorphes et hydratés correspondant à la limite supérieure des oxydes pseudo-cubiques du plomb.

(¹) J. L. Waters, *J. Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 868.
(²) Th. Katz, *Ann. Chim.*, 5, 1950, p. 34.

(*Laboratoire d'électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'influence de faibles concentrations de chlorhydrate d'aniline sur des phénomènes intermoléculaires se produisant dans des solutions d'aniline ou de N-méthylaniline.* Note (*) de Mmes **Claude Giessner-Prettre**, **Nicole Oger** et M. **Jacques Chauveau**, présentée par M. Jean Lecomte.

Suite de l'étude ([1]) par résonance magnétique nucléaire, de l'influence du chlorhydrate d'aniline en solution dans l'aniline ou la N-méthylaniline. *Solutions dans la triéthylamine* : la présence du sel rétablit les échanges entre protons des groupements NH. *Solutions dans l'acétylacétone ou l'acétylacétate d'éthyle* : le même sel donne lieu à un phénomène complexe (dans le cas de l'aniline).

La résonance magnétique nucléaire permet d'étudier des phénomènes d'échange — ou réactionnels — dont la durée de vie est supérieure à 10^{-3} s [([2]), ([3]), ([4]), ([5])]. Nous nous sommes intéressés à deux de ces phénomènes, qui mettaient en jeu l'aniline ou la N-méthylaniline en présence de chlorhydrate d'aniline. (Trüb Taüber, 25 MHz.)

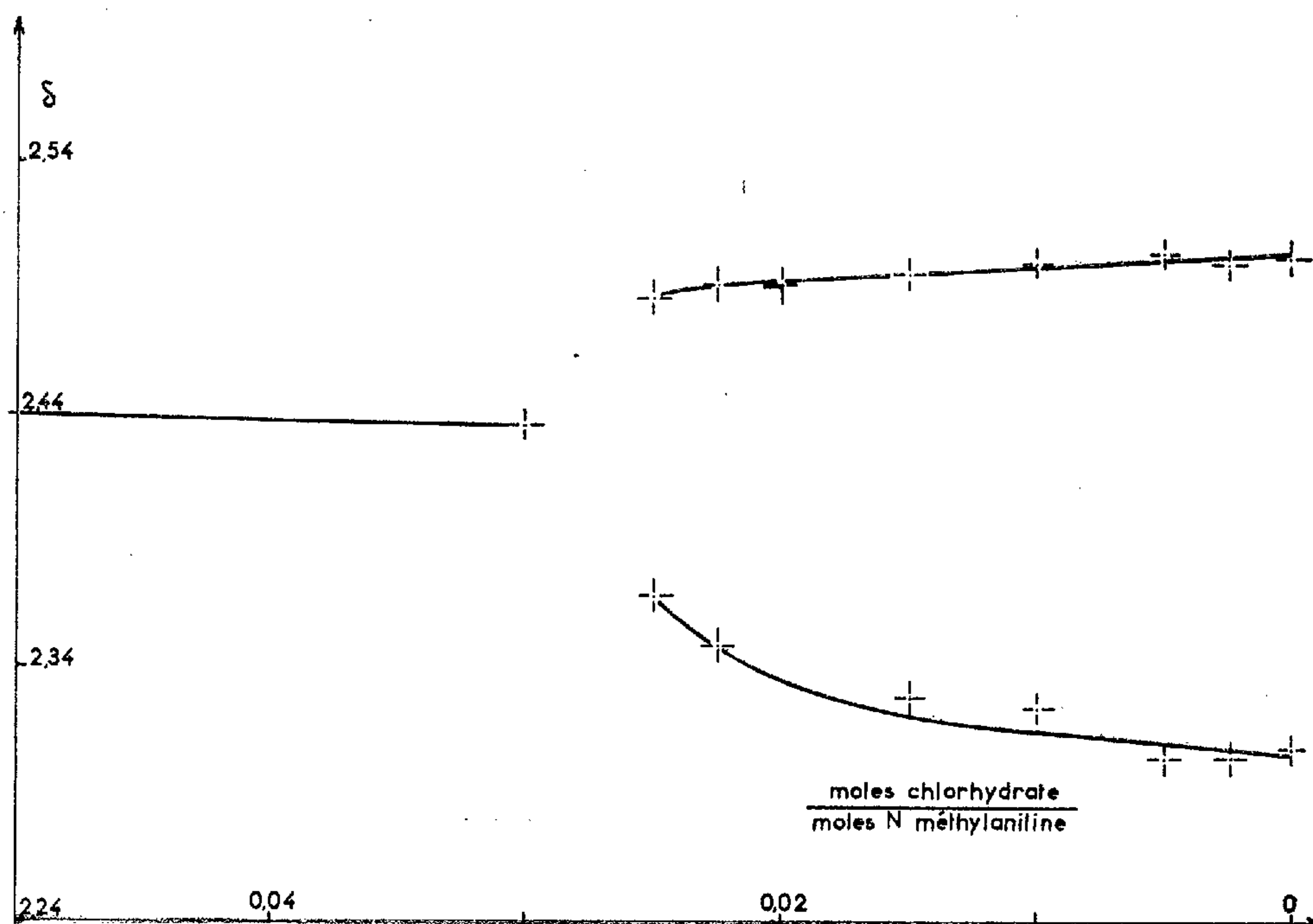
Nous avons montré, dans une étude antérieure ([1]), que, pour l'aniline et ses dérivés, l'addition de chlorhydrate d'aniline à des solutions de ces amines catalyse les phénomènes d'échange entre les protons des groupements NH.

D'autre part, la mise en solution de l'*aniline* (*ou de la* N-*méthylaniline*), *dans la triéthylamine, bloquerait les échanges entre groupements* NH; de ce fait, apparaît pour CH_3, dans le cas de la N-méthylaniline, le couplage J de $C\underline{H}_3$ et de $N\underline{H}$ (J = 5 Hz) ([6]). Lorsque nous ajoutons du chlorhydrate d'aniline en quantité croissante dans une solution N-méthylaniline + triéthylamine, nous observons une coalescence progressive du doublet de NCH_3. Nous voyons (*fig.* 1) que le NCH_3 ne présente plus qu'une composante (comme c'est le cas dans la N-méthylaniline pure) pour une concentration de 3.10^{-2} mole de chlorhydrate d'aniline. Nous pouvons donc déduire de ce résultat que la présence de 3.10^{-2} *mole de chlorhydrate d'aniline rétablit les échanges entre les groupements* NH. Le mécanisme, que nous rencontrons ici est à rapprocher de celui qui est connu dans les mélanges eau-alcool et alcool-HCl [([2]), ([7])].

Les concentrations en sel nécessaires pour rétablir les échanges dans ces solutions sont beaucoup plus importantes que dans les solutions que nous avions étudiées auparavant (10^{-4} mole) ([1]). Si nous ajoutons du chlorhydrate à une solution aniline-triéthylamine, l'affinement de la raie NH n'est que de 3,5 Hz pour des concentrations en sel allant de 0 à 10^{-2} mole, alors qu'il était de 10 Hz dans les mêmes conditions (même largeur de la raie NH dans la solution sans sel) pour un mélange aniline-acétone ([1]).

Lorsque l'aniline est en solution dans l'acétylacétone ou l'acétylacétate d'éthyle, l'addition de chlorhydrate d'aniline à une telle solution ne semble

pas donner lieu à des mécanismes d'échange : Dans ce cas, il se produit une réaction complexe qui mettrait en jeu le CH_2 acide, le cycle aromatique de l'aniline et le groupement carboxylique (dans le cas du cétoester).



Coalescence du doublet du CH_3 de la N-méthylaniline
(N-méthylaniline 0,8 mole + triéthylamine 0,2 mole).
δ en parties par million par rapport au T. M. S. pris comme zéro.

Les concentrations nécessaires en chlorhydrate sont de l'ordre de 10^{-5} mole pour des mélanges équimoléculaires. Nous n'avons noté aucun effet dans le cas de la N-méthylaniline. Ces observations font l'objet, actuellement, d'une étude détaillée.

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) Mme C. GIESSNER-PRETTRE et J. CHAUVEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4450.
(2) I. WEINBERG et J. R. ZIMMERMANN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 746.
(3) G. MAVEL, *Thèse*, Paris, 1960.
(4) Mlle M. MARTIN, *Thèse*, Paris, 1961.
(5) S. KINASTOWSKY et Z. PAJAK, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.
(6) Mme C. GIESSNER-PRETTRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4165.
(7) J. ARNOLD, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 136.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de la plasticité et de l'influence d'une déformation sur la recristallisation du protoxyde de fer*. Note (*) de MM. **Gérard Vagnard** et **Jack Manenc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de poinçonnage à chaud sur du protoxyde de fer ont permis d'étudier les structures de déformation et de recristallisation.

Des essais de frittage de l'oxyde FeO [1] avaient montré que ce corps recristallisait quand le frittage était effectué sous pression. Les résultats qui vont être exposés mettent en évidence définitivement sa plasticité à haute température et l'évolution de la structure au cours de recuits ultérieurs. Le fluage du protoxyde FeO a d'ailleurs été mis en évidence par Mackenzie et Birchenall [2], mais sans étude de structure; cependant que Collongues et Chaudron [3] ont montré que les pellicules d'oxyde de fer ont une structure polygonisée, due sans doute à ce qu'elles se déforment pour maintenir l'adhérence. Les échantillons étaient des pastilles de protoxyde saturé en fer, serties dans leur moule. Des empreintes par poinçonnage à 700, 800, 900, 1000 et 1080°C ont été faites, sur une surface préalablement polie, à l'aide d'un poinçon d'alumine à tête hémisphérique maintenu sous charge pendant 5 mn. Après l'essai, chaque échantillon était tronçonné en deux parties, le plan de coupe passant par l'axe de l'empreinte. Une moitié servait à étudier la structure de déformation, l'autre la structure de recristallisation. Pour révéler la structure micrographique, l'attaque était précédée d'un traitement thermique de 1 h à 250°C, ou de 15 mn à 300°C, ce qui fait précipiter la magnétite sur les dislocations et rend celles-ci plus sensibles à l'attaque que le reste des cristaux. Les échantillons étaient ensuite polis mécaniquement, électrolytiquement et attaqués 5 s au chloral.

Résultats. — 1. Structure du protoxyde déformé. — 1° *Aspect micrographique*. — Les empreintes, très profondes sur les échantillons déformés à 1080°C (*fig.* 4) sont à peine visibles pour 700°C. Sur coupe polie électrolytiquement, les joints sont ondulés dans la zone déformée, alors qu'ils sont rectilignes avant déformation. L'ondulation est d'autant plus marquée que la déformation est plus importante. L'attaque rend visible de nombreuses dislocations. Leur arrangement au voisinage de l'empreinte diffère suivant la température : sur les échantillons poinçonnés à 1080°C, elles sont rassemblées en sous-joints peu nombreux (*fig.* 1); pour 1000 et 900°C, elles forment de nombreuses parois isolées et à 800°C des écheveaux localisés le long des joints de grains (*fig.* 2). A grande distance de la zone fortement déformée, les dislocations isolées sont nombreuses, surtout au voisinage des joints de grains. A 700°C, on pouvait

observer quelques bandes de glissement. Ces résultats montrent, pour le protoxyde de fer, un comportement analogue à celui des métaux.

2° *Étude aux rayons X.* — Des diagrammes par la méthode de Lambot et Vassamillet [4] ont été obtenus pour différents points de chaque échantillon. Les résultats sont en bon accord avec les observations micro-

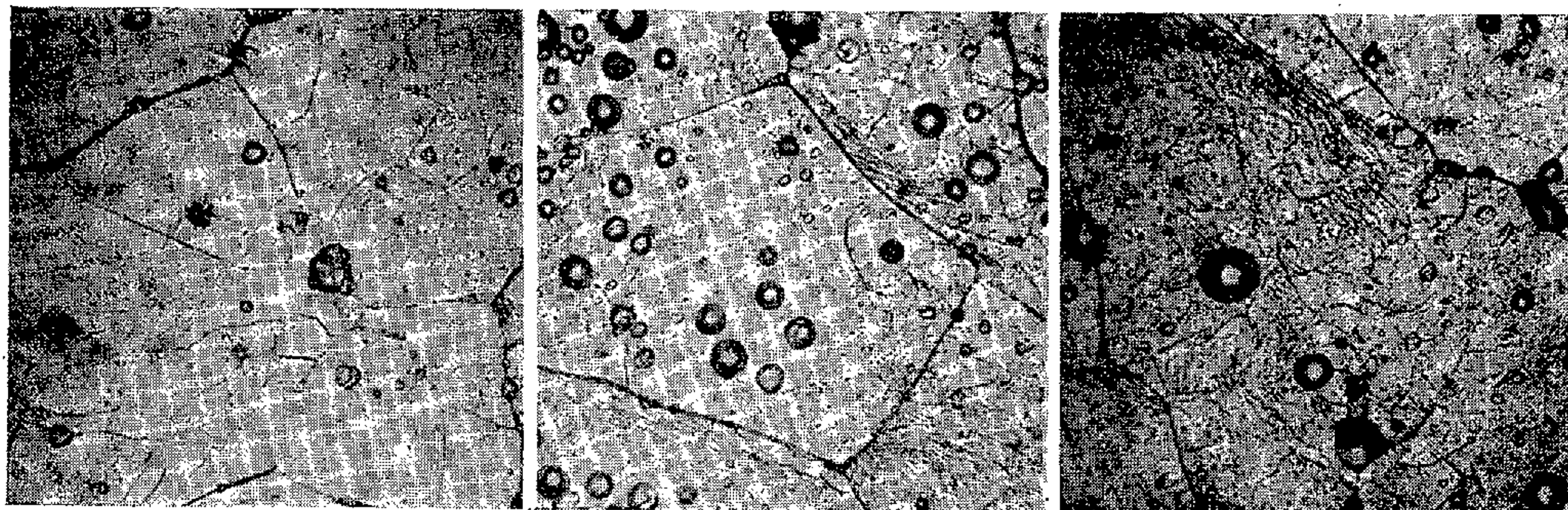


Fig. 1. Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 1. — Structure de déformation à 1080°C (G × 400).

Fig. 2. — Structure de déformation à 800°C (G × 400).

graphiques. Les taches de diffraction données par les échantillons déformés à 1080, 1000 et 900°C sont striées (*fig.* 3 *a*); celles données par les échantillons déformés à 800 et 700°C, floues (*fig.* 3 *b*). Dans le premier

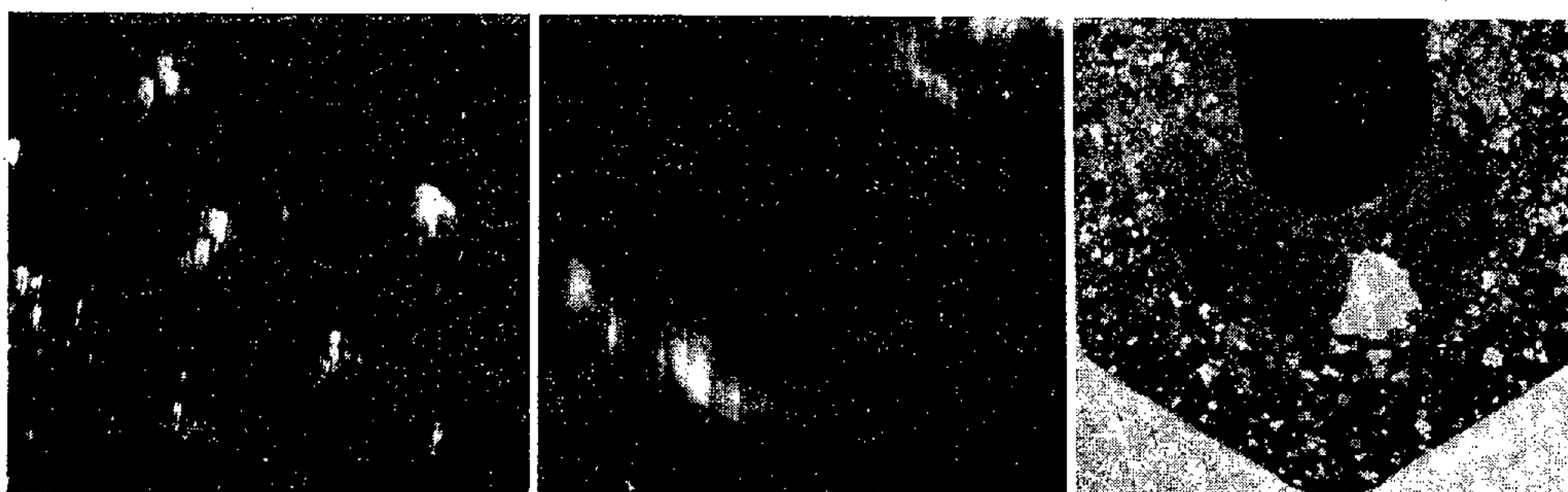


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*. Fig. 4.

Fig. 3 *a*. — Tache de diffraction de rayons X, élargie et striée après la déformation à 1080°C.

Fig. 3 *b*. — Tache de diffraction de rayons X, élargie et floue après la déformation à 800°C.

Fig. 4. — Zone recristallisée à gros grains au voisinage de l'empreinte.

cas, les taches striées correspondent à des blocs assez gros et désorientés, dans le second cas les taches floues à des blocs petits, nombreux et peu désorientés les uns par rapport aux autres. La désorientation moyenne totale dans les grains a été évaluée lorsque cela a été possible. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Malgré la dispersion importante, on

peut voir que la désorientation moyenne décroît lorsqu'on s'éloigne de l'empreinte et qu'elle est maximale à 900°C.

TABLEAU I.

Désorientations moyennes.

Température de l'essai (°C).	Près de l'empreinte.	A 1 mm de l'empreinte.	A 1,5 mm de l'empreinte.
1080	10′	7′	6′
1000	2° 10′	1° 5′	48′
900	>3°	2° 10′	48′
800	1° 25′	25′	5′

2. ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION. — La deuxième moitié de chaque échantillon a été portée à 1080°C pendant 16 h dans une enceinte vidée (pression 5.10^{-6} mm Hg). Dans tous les cas, on a constaté une recristallisation au voisinage immédiat de l'empreinte (*fig.* 4). Le volume de la zone recristallisée décroît avec la température. Les grains les plus gros ont un diamètre moyen de l'ordre de 2 mm. L'étude aux rayons X des grains recristallisés révèle une désorientation inférieure à une minute d'arc. Les grains non recristallisés, loin de l'empreinte, sont polygonisés (*fig.* 5); comparés aux grains des moitiés d'échantillon non recuites, les sous-grains y sont plus gros et les dislocations rassemblées en parois pour la plupart. Les taches de diffraction, pour ces grains, non recristallisés sont striées. Enfin on peut voir à l'intérieur des gros grains recristallisés de petits grains insulaires polygonisés.

Le comportement de FeO ressemble donc beaucoup à celui des métaux puisque après déformation à chaud, on peut y révéler des arrangements de dislocations formant des bandes de glissement et des sous-joints de polygonisation. L'analogie se poursuit après recuit, une recristallisation se produisant dans les zones déformées au-delà d'un certain seuil.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) G. VAGNARD et J. MANENC, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1983.
(2) R. COLLONGUES et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 49, 1952, p. 699.
(3) J. D. MACKENZIE et C. E. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 1957, p. 17-19.
(4) H. LAMBOT, L. VASSAMILLET et J. DEJACE, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 711.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Autoprotolyse du méthanol et de l'éthanol.* Note (*) de MM. **Georges Brière**, **Noël Félici** et **Ernest Piot**, transmise par M. Louis Néel.

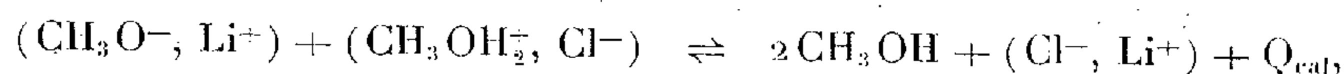
Vérification, à l'aide de mesures conductimétriques effectuées entre — 20 et + 30°C, dans le méthanol et l'éthanol, de la loi de variation linéaire de l'enthalpie libre d'ionisation en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. Des mesures calorimétriques viennent confirmer les valeurs indiquées.

Nous avons donné dans une Note précédente le compte rendu de mesures conductimétriques effectuées dans le méthanol et l'éthanol désionisés, entre — 20 et + 30°C. L'accord entre les constantes d'ionisation K_i retrouvées à l'aide de ces résultats et celles proposées par différents auteurs, à 25°C par voie électrométrique, nous a déterminés à poursuivre les calculs dans tout l'intervalle de température exploré. Cependant les variations de K_i en fonction de T, obtenues de cette manière sont très éloignées de ce qu'indiquent les rares expérimentateurs qui ont opéré à des températures autres que 25°C. Le tableau I permet de comparer les valeurs de l'enthalpie de réaction qui s'en déduisent.

Tableau I.

t (°C).....	18.	25.	37.		20.	25.
pK_i, CH_3OH (1)...............	16,96	16,66	16,15	C_2H_5OH (2)	19,15	18,88
ΔH, 22°,5 (électrométrie).......		~17 500 cal			~21 600 cal	
ΔH, 22°,5 (conductimétrie).....		12 500 cal			8 000 cal	

Il nous a paru intéressant d'observer directement l'effet thermique lors d'une réaction en solution alcoolique, du type



$$(CH_3O^-, Li^+) + (CH_3OH_2^+, Cl^-) \rightleftharpoons 2\,CH_3OH + (Cl^-, Li^+) + Q_{cal},$$

la quantité de chaleur Q dégagée provenant de la recombinaison des ions de l'alcool pur. Des mesures calorimétriques élémentaires ont donné, après extrapolation linéaire à une concentration nulle, les valeurs suivantes :

$$10\,700 < \Delta H,\ 22^\circ C,\ CH_3OH < 11\,700 \text{ cal}$$

et

$$9\,300 < \Delta H,\ 22^\circ C,\ C_2H_5OH < 10\,300 \text{ cal},$$

l'incertitude, due principalement à l'extrapolation, n'étant pas supérieure à + 5 %.

Les mesures conductimétriques semblent donc plus correctes; nous les avons soumises à une analyse déjà faite dans le cas de l'eau ([3]) afin de vérifier la loi de variation linéaire de l'enthalpie libre d'ionisation du méthanol et de l'éthanol en fonction de l'inverse de leur constante diélectrique; la figure 1 en donne l'illustration.

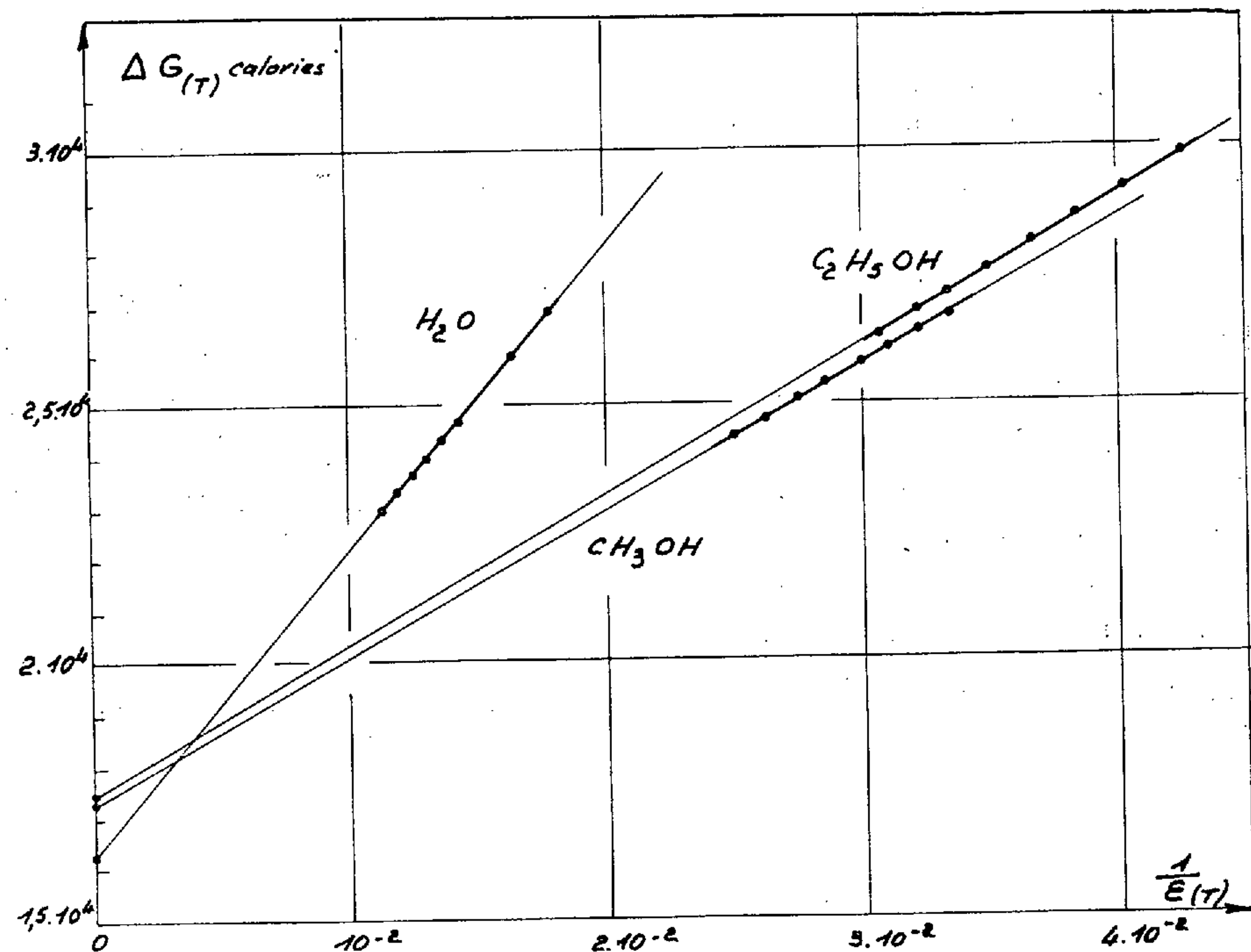


Fig. 1. — Variations de l'enthalpie libre d'ionisation de l'eau, du méthanol et de l'éthanol en fonction de l'inverse de leur constante diélectrique.

Nous nous bornerons à donner les coefficients, atteints de cette façon, de l'expression $\Delta G_{\text{ionisation}} = A + B/\varepsilon$ (référée aux fractions molaires) ainsi que ceux résumés par R. W. Gurney ([4]), de la relation $\varepsilon = \varepsilon_0\, e^{-T/\theta}$ liant la constante diélectrique de ces liquides à la température absolue (tableau II).

TABLEAU II.

	A (cal).	B (cal).	ε_0.	θ.
H_2O	16250	5938.10^2	305,7	219
CH_3OH	17270	2840 »	157,1	185,4
C_2H_5OH	17420	2920 »	148,5	164,5

Ce qui permet de calculer ΔG, et par suite K_i et ΔH d'ionisation à toute température, représentés sur les courbes de la figure 2.

Remarquons en terminant qu'il est possible de prévoir, lorsque ΔH s'annule, un maximum de dissociation qui a lieu aux alentours de 125°C dans le cas du méthanol et de 70°C dans celui de l'éthanol.

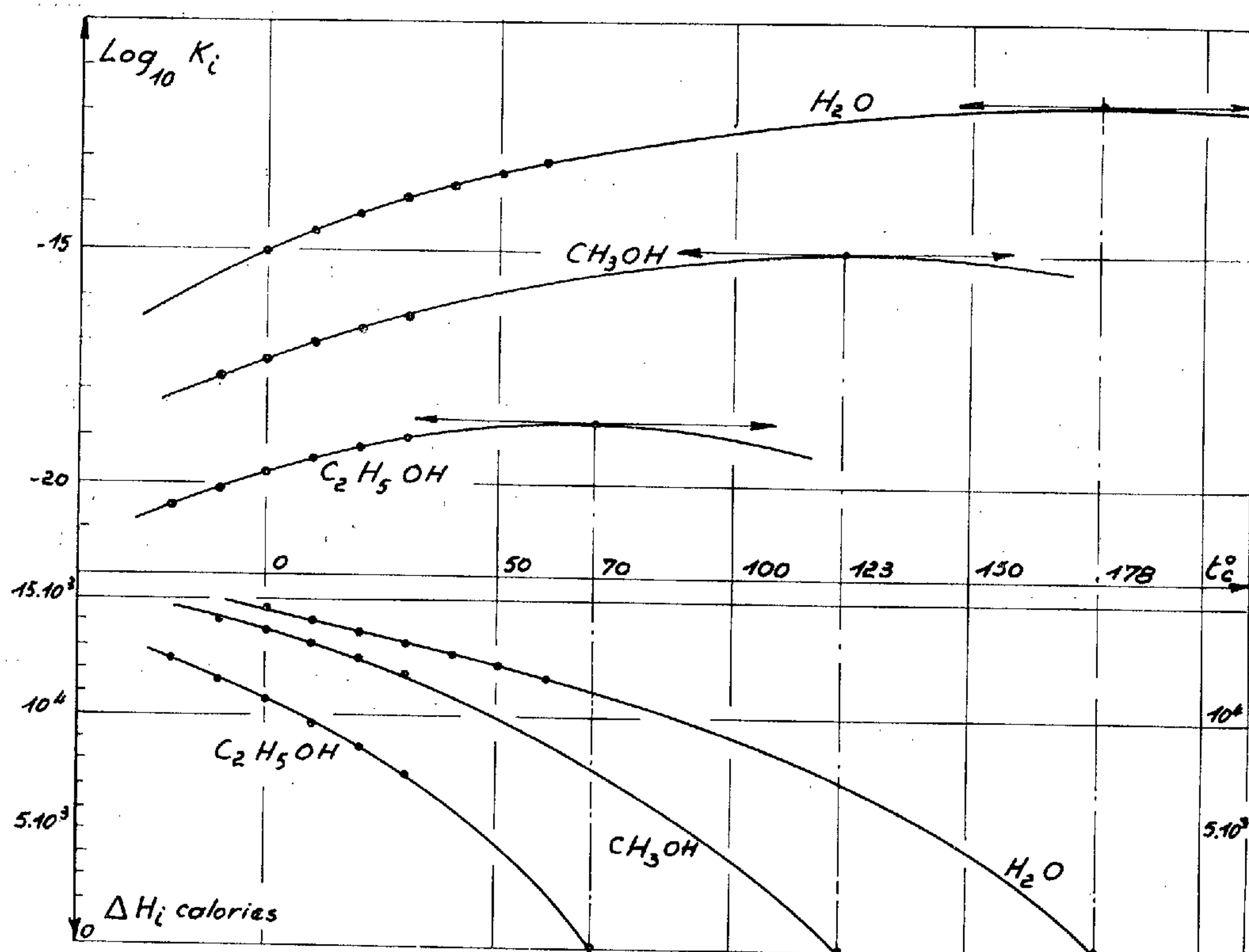


Fig. 2.

(*a*) Variations du logarithme vulgaire de la constante d'ionisation de l'eau, du méthanol et de l'éthanol en fonction de la température.

(*b*) Variations correspondantes de l'enthalpie d'ionisation en fonction de la température.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(¹) BJERRUM, UNMACK et ZECHMEISTER, *Kgl. Danske Vid.*, 11, 1925, p. 5.

(²) A. TÉZÉ et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 114.

(³) G. BRIÈRE et N. FÉLICI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1011.

(⁴) R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*, Mc Graw Hill. Book Comp., Inc., 1953.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

COUCHES MINCES. — *Progrès dans l'obtention de couches minces semi-conductrices d'arséniure de gallium.* Note (*) de M. **Santo Martinuzzi**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Introduction. — Pour réaliser des héliopiles en couches minces j'ai choisi comme matériau l'arséniure de gallium, qui est théoriquement susceptible d'un rendement de conversion hélioélectrique élevé. J'ai déjà indiqué la méthode de préparation et donné quelques résultats obtenus sur des couches d'épaisseur inférieure à 500 mμ. (1).

Une héliopile à jonction *p-n* exige des épaisseurs de 10 μ au moins pour la couche de base. Or de telles épaisseurs sont difficiles à obtenir car elles nécessitent l'évaporation continue de grandes quantités d'arsenic, que le montage actuellement utilisé ne permet pas d'effectuer. C'est pourquoi j'ai tout d'abord essayé d'accroître les épaisseurs des couches minces jusqu'à 3 μ.

Ce sont les résultats obtenus pour ces épaisseurs, comparés à ceux précédemment obtenus, qui font l'objet de la présente Note.

1. *Préparation des couches minces de* GaAs. — La figure 1 schématise le dispositif expérimental utilisé, les couches étant déposées sur des plaques de silice polies.

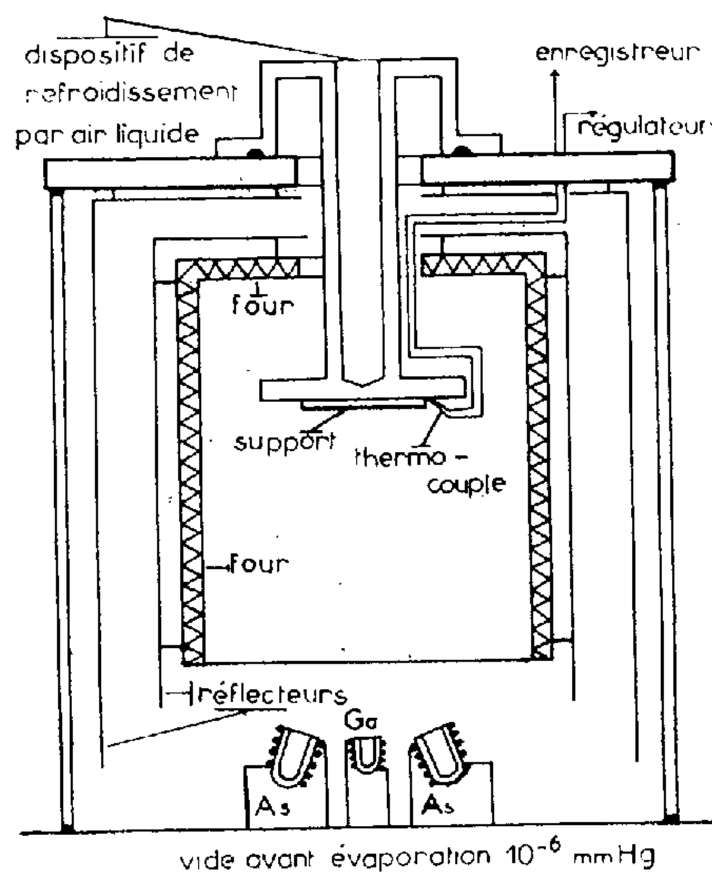


Fig. 1.

La température optimale T_s du support pour la préparation de ces couches augmente avec leur épaisseur : alors que T_s se situe vers 220°C pour des épaisseurs inférieures à 500 mμ, elle est voisine de 280°C pour 2 μ.

Cela permet d'obtenir des couches minces résistant mieux à la décomposition thermique. Toutefois, malgré des recuits prolongés, on n'obtient pas encore des résultats satisfaisants pour la structure de ces couches. En effet, les diamètres des cristallites observés au microscope photométallographique ne dépassent pas le micron.

2. *Propriétés électriques.* — La conductibilité des couches minces a été améliorée, comme le montre la comparaison des courbes A et B de la figure 2, surtout au voisinage de la température ordinaire.

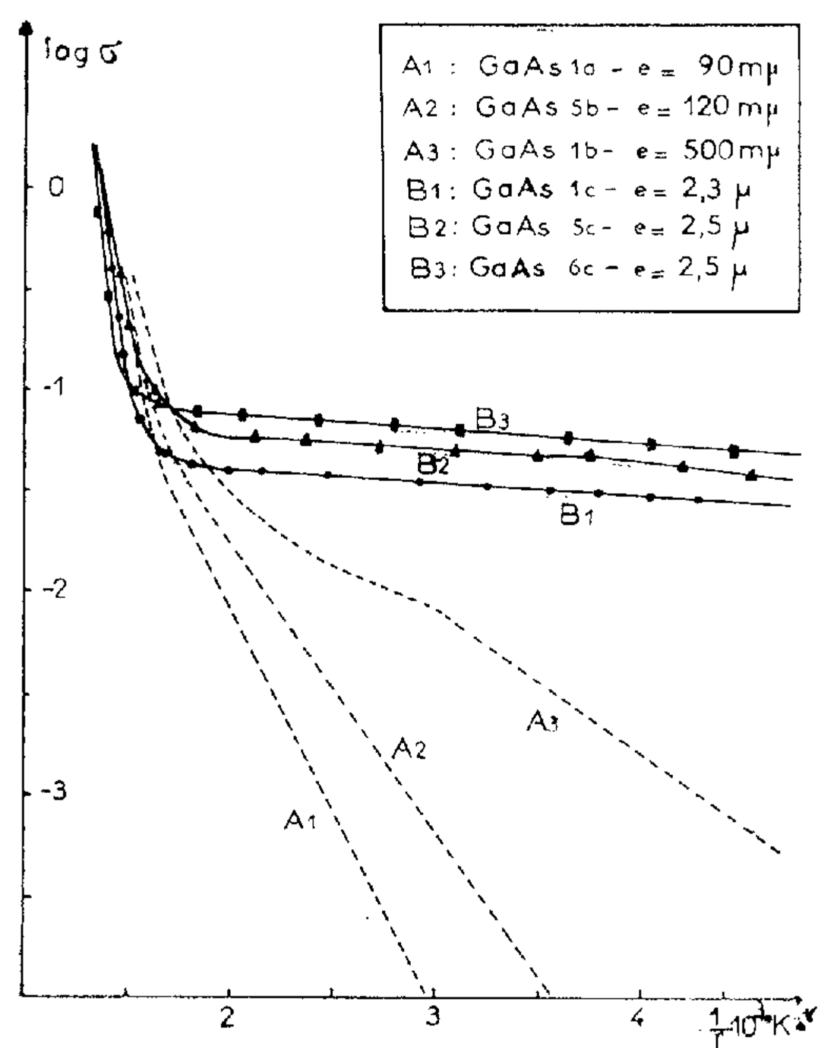


Fig. 2.

Les couches les plus épaisses sont de type *n*, alors que celles d'épaisseur inférieure à 1 μ sont de type *p*.

Günther et Freller ont déjà observé un phénomène semblable sur des couches minces d'InAs et d'InSb ([2]). Ils supposent que le type de conduction est déterminé par les niveaux accepteurs de la surface, ce qui pour des couches trop finement divisées (c'est le cas pour les faibles épaisseurs) donne lieu à une conductibilité de type *p*, par « trapping » des électrons.

Les mesures d'effet Hall sont toujours difficiles et les résultats peu reproductibles, les valeurs de la constante de Hall étant faibles.

D'autre part, la photoconductibilité est peu marquée, les variations de résistance allant de 10 à 15 % pour des éclairements de l'ordre de 3 000 lx.

3. *Propriétés électriques.* — La figure 3 donne la variation avec la longueur d'onde du facteur de transmission et du facteur de réflexion pour le rouge et le très proche infrarouge. Le facteur de réflexion est peu élevé, de l'ordre

de 30 % et pratiquement constant, ce qui correspond à des résultats déjà trouvés pour le matériau massif ([3]).

De la variation du facteur de transmission on déduit une valeur de 1,35 eV pour la largeur de bande interdite du matériau obtenu.

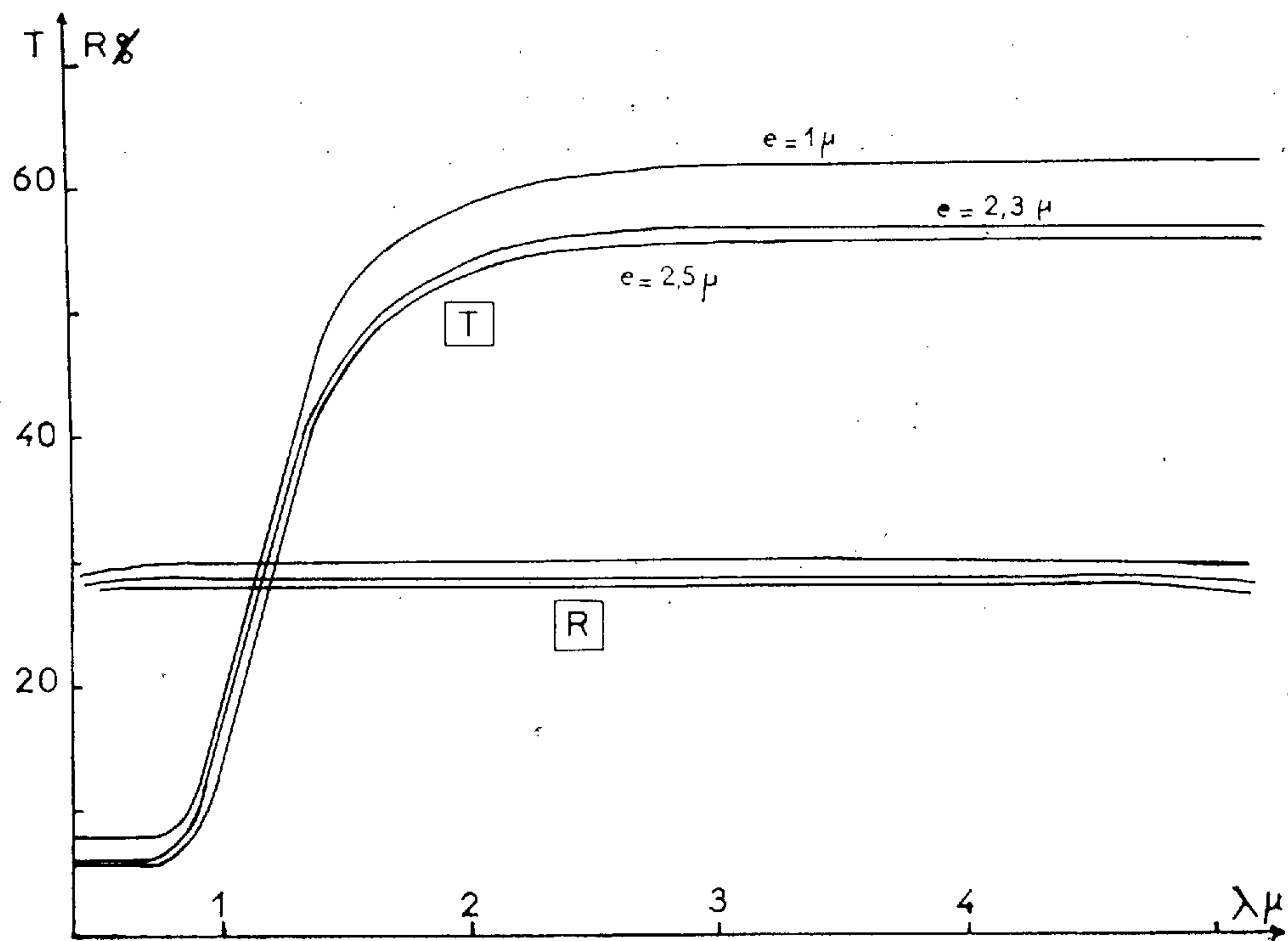


Fig. 3.

Conclusion. — Il faut donc atteindre des épaisseurs plus importantes et opérer à des températures T_s plus élevées pour améliorer la structure de ces couches minces. Un nouveau montage, en cours d'achèvement, sera affecté à ce travail.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) S. Martinuzzi, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1157.

([2]) K. G. Günther et H. Freller, *Z. Naturf.*, 16 *a*, 1961, p. 279.

([3]) R. Barrie, F. A. Cunnel, J. T. Edmond et I. M. Ross, *Physica*, 20, n° 11, Amsterdam Conference Semi-conductors, 1954.

(*Laboratoire de Physique du Solide en Couches minces, Faculté des Sciences, Alger.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de longues dislocations rectilignes dans l'alliage aluminium-zinc faiblement écroui.* Note (*) de M. **Pierre Lesbats**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les structures de l'alliage aluminium-zinc fortement écroui par laminage ont déjà été étudiées au Laboratoire de Vitry en utilisant l'examen au microscope électronique après amincissement des échantillons (1). Cette recherche a déjà permis de mettre en évidence des différences importantes entre cet alliage et l'aluminium.

Nous nous sommes proposé d'examiner de la même façon les structures de l'alliage Al-Zn, contenant 10 % en poids de zinc, soit 4,5 atomes %, faiblement écroui par allongement et de les comparer à celles de l'aluminium non allié, écroui dans les mêmes conditions. Dans ce but, des feuilles polycristallines d'Al-Zn de 5/100 de millimètre d'épaisseur sont tractionnées à un taux d'écrouissage inférieur à la valeur critique de manière à éviter tout phénomène de recristallisation au cours d'éventuels recuits ultérieurs : nous avons choisi un allongement aussi voisin que possible de 1 %. Les éprouvettes sont ensuite amincies électrolytiquement avant examen en microscopie électronique en transmission.

On constate tout d'abord que l'état faiblement écroui de l'alliage Al-Zn, comme celui de l'aluminium, est caractérisé par une grande diversité des aspects micrographiques; on peut, dans les deux cas, observer à la fois des régions presque exemptes de dislocations et d'autres où des dislocations courtes s'enchevêtrent fortement. Seul, l'alliage Al-Zn possède toutefois des régions dans lesquelles les dislocations présentent une répartition et une disposition tout à fait particulières : elles sont rectilignes, se disposent parallèlement les unes aux autres et peuvent atteindre une longueur de l'ordre d'une vingtaine de microns. Des diagrammes de diffraction électronique réalisés sur les régions où se trouvent ces dislocations semblent indiquer que ces défauts sont allongés suivant une direction $\langle 110 \rangle$. Nous avons vérifié que ces dislocations ne sont pas le résultat d'éventuelles déformations produites accidentellement à l'état aminci.

Le fait que de telles dislocations ne soient observables que dans l'alliage Al-Zn nous incite à penser qu'il s'agirait de barrières de Lomer-Cottrell. En effet, Seemann et Stavenow (2) ont montré, par rayons X, que la probabilité d'existence de défauts d'empilement dans les alliages Al-Zn croît fortement lorsque la concentration en zinc augmente, tout au moins jusqu'à 12 %, soit 5 atomes %. On montre que les barrières de Lomer-Cottrell sont parallèles à la direction $[1\bar{1}0]$ et constituées par une dislocation-coin de vecteur de Bürgers $a/6$ $[110]$ situé entre deux demi-dislocations de vecteur de Bürgers respectif $a/6$ $[112]$ et $a/6$ $[11\bar{2}]$ formant chacune un défaut d'empilement (3). Les mécanismes de dissociation et de

recombinaison des dislocations permettant d'expliquer la création des barrières de Lomer-Cottrell n'ont pas lieu dans l'aluminium pur faiblement

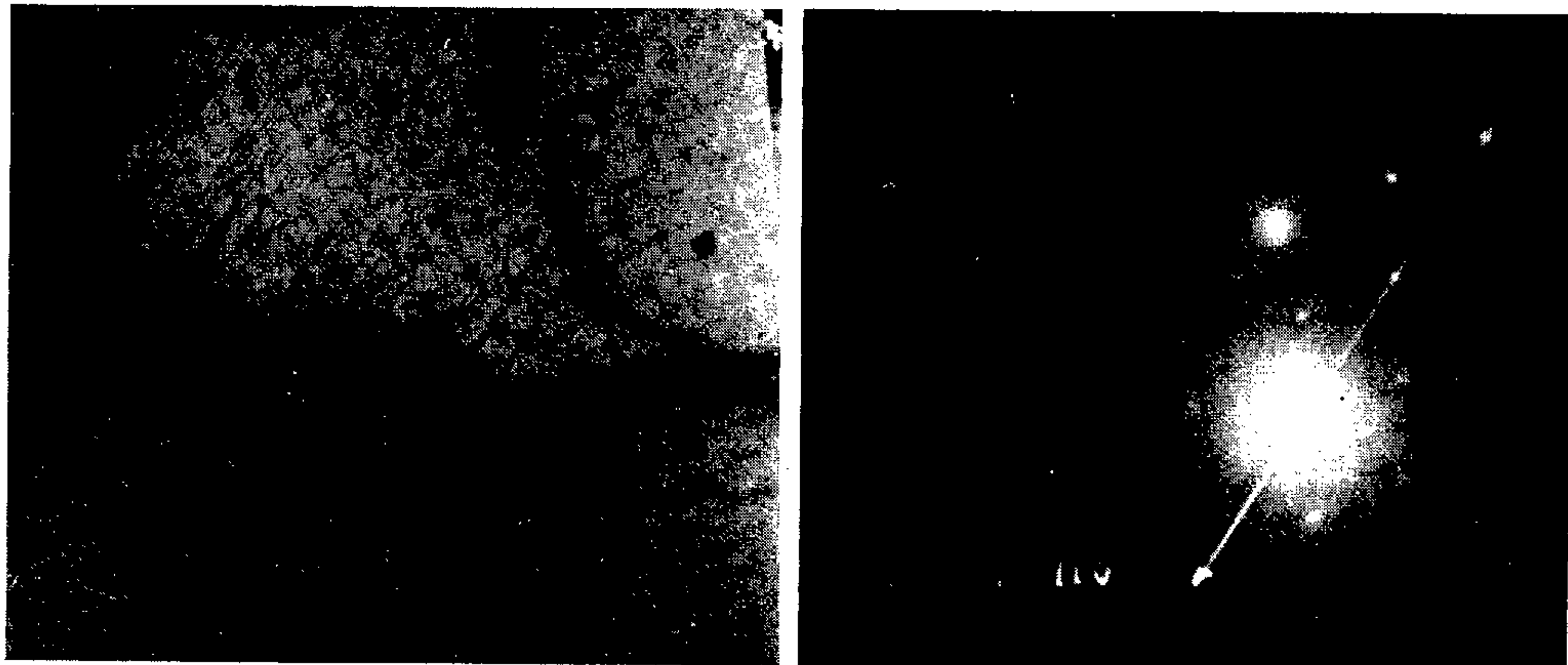


Fig. 1. — Al-Zn écroui de 1 %.
On remarque que les dislocations sont parallèles à la direction $\langle 110 \rangle$.



Fig. 2. — Al-Zn écroui de 1 %.
Certaines dislocations atteignent une longueur de 20 μm.

écroui à cause de l'énergie élevée des défauts d'empilement de ce métal; mais ces mécanismes pourraient se produire lorsque cette énergie est diminuée par addition de zinc.

En conclusion, nous mettons en évidence dans un alliage Al-Zn faiblement écroui l'existence de longues dislocations rectilignes et parallèles. L'orientation de ces dislocations suggère qu'il peut s'agir de barrières de Lomer-Cottrell. Nous proposons d'étudier l'influence de la concentration en zinc de l'alliage sur la formation de ces dislocations et le rôle éventuel de ces défauts sur les propriétés mécaniques. Dès à présent, nous pouvons dire que ces longues dislocations persistent après des traitements thermiques ménagés, par exemple 2 h à 200°C.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) C. RZEPSKI et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1633.
(2) H. J. SEEMANN et F. STAVENOW, *Z. Metallkunde*, 52, 1961, p. 667.
(3) A. H. COTTRELL, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 657.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

THERMOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fractionnement par moussage des solutions aqueuses d'alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. **Claude Devin** et **Michel Minfray**, présentée par M. Georges Champetier.

Le fractionnement par moussage est fondé sur la distribution des composants d'une solution entre la masse de phase liquide et le film interfacial séparant cette phase des bulles de gaz formées dans la solution.

La distribution des composants de la solution dans la mousse s'effectue suivant leurs propriétés de surface.

Pour les solutions aqueuses d'alcool polyvinylique on constate :

— que la tension superficielle des solutions à 0,5 % décroît régulièrement quand l'indice de saponification croît;

— que la tension superficielle d'une solution est d'autant plus basse que le poids moléculaire de l'échantillon est élevé, pour un même indice de saponification et une même concentration;

— que les alcools polyvinyliques ayant une structure linéaire donnent des solutions capillairement plus actives que celles données par des alcoools plus ramifiés.

Il est donc probable que le fractionnement par moussage d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique se fera suivant ces trois processus.

L'étude a surtout porté sur des alcools ayant des poids moléculaires moyens viscosimétriques de 40 000 à 50 000 et un taux de groupes acétyles résiduels inférieur ou égal à 1,2 %, en raison de la parfaite stabilité des mousses que leurs solutions aqueuses peuvent former.

Deux méthodes de moussage ont été essayées : il s'agit des procédés de Schütz (1) et d'Abribat (2). Cette dernière technique, fondée essentiellement sur les actions d'essorage que les mousses peuvent subir, notamment sous l'action de la pesanteur, donne de meilleurs résultats, pour une même durée de l'opération de fractionnement, que celle de Schütz.

L'examen des résultats de trois expériences rassemblés dans le tableau ci-après permet de constater :

— que le fractionnement ne se fait pas uniquement suivant les poids moléculaires puisque les masses moléculaires ne décroissent pas régulièrement de la première à la dernière fraction (exemple 1);

— que l'influence du taux de groupes acétyles résiduels sur le résultat du fractionnement est plus importante que celle du degré de polymérisation puisque les fractions sont de moins en moins acétylées au fur et à mesure de leur sortie au cours du moussage (variation progressive de 0,6 à 0,35 % de groupes acétyles résiduels dans l'exemple 2).

Le fractionnement a lieu suivant un autre facteur puisqu'en supprimant presque complètement l'influence du taux de groupes acétyles résiduels

en utilisant un échantillon d'indice de saponification très faible, les poids moléculaires des fractions ne décroissent pas régulièrement de la première à la dernière (exemple 3). Il est possible que le fractionnement se fasse suivant la linéarité des chaînes du polymère, mais ce troisième point n'a pu être vérifié.

EXEMPLE 1.

Fractionnement d'un alcool polyvinylique de poids moléculaire moyen viscosimétrique : 53 600, *d'indice de saponification :* 5,8 (0,5 % *de groupes acétyles*).

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9
W	11,2	6,3	9	13,5	10,5	22,7	5,2	8,5	13,1
M	56 400	66 000	72 000	–	66 000	56 400	43 800	47 300	24 100

EXEMPLE 2.

Fractionnement d'un alcool polyvinylique de poids moléculaire moyen viscosimétrique : 53 600, *d'indice de saponification :* 5,8 (0,5 % *de groupes acétyles*).

N	1	2	3	4	5
W	17,78	13,99	13,35	14,78	40,10
IS	7,1	6,77	5,80	5,63	4,23
A	0,6	0,57	0,5	0,47	0,35

EXEMPLE 3.

Fractionnement d'un alcool polyvinylique de poids moléculaire moyen viscosimétrique : 40 400, *d'indice de saponification :* 0,7 (0,08 % *de groupes acétyles*).

N	1	2	3	4	5
W	44,9	11,7	17,15	5,85	20,4
M	43 800	46 400	45 500	42 900	20 700

N, numéro d'ordre de sortie des fractions;
W, poids % de la fraction par rapport au poids total recueilli;
M, poids moléculaire moyen viscosimétrique;
IS, indice de saponification;
A, pour-cent de groupes acétyles.

En conclusion, il semble que l'interface mobile ait une composition variant très progressivement en fonction des propriétés de surface des diverses espèces présentes dans le polymère. Par exemple, le fractionnement par moussage d'une solution composée d'un mélange en proportion 1-1 en poids de deux alcools polyvinyliques ayant des poids moléculaires assez voisins mais des indices de saponification différents (5,8 et 0,7) permet de recueillir des fractions présentant un taux de groupes acétyles résiduels de plus en plus faible (0,45, 0,4, 0,32, 0,25, 0,21 et 0,19 %). On voit, d'autre part, qu'une faible variation du taux de groupes acétyles résiduels a beaucoup plus d'influence sur l'adsorption de la macromolécule à l'interface qu'une petite variation du degré de polymérisation. Les

molécules de poids moléculaires élevés (de l'ordre de 40 000 à 60 000) se retrouvent toutes dans la mousse alors que les molécules de poids moléculaires nettement plus faibles (20 000) restent dans le liquide résiduel en raison de la faible stabilité des mousses que leurs solutions aqueuses peuvent donner.

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) F. Schütz, *Trans. Farad. Soc.*, 38, 1942, p. 85, 94; 42, 1946, p. 571.
(2) M. Abribat, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 244.

(Laboratoire de Physique végétale du Muséum national d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité des carbones prégraphitiques. Carboxyréactivité des cokes de pétrole et du coke de gilsonite.* Note (*) de MM. **Éric Barrillon** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, par thermogravimétrie, la cinétique d'oxydation par l'anhydride carbonique de différents cokes de pétrole et d'un coke de gilsonite. On a suivi simultanément l'évolution de la texture de ces échantillons. Dans tous les cas, on constate une évolution parallèle de la vitesse de gazéification et de la surface B. E. T., sauf en début de combustion. Nous montrons, d'autre part, que la plus haute température de traitement d'un carbone prégraphitique est un critère insuffisant pour sa caractérisation.

Parallèlement à l'étude consacrée aux cokes de brai de houille [1] nous avons examiné une dizaine de cokes de pétrole de provenances différentes et un coke de gilsonite. Ces cokes de pétrole dont la teneur en cendres est inférieure à 0,5 % sont des cokes industriels préparés aux environs de 1300-1400°C. Leur densité réelle varie de 1,99 à 2,11. Le coke de gilsonite provient de la calcination à 1260°C de la gilsonite [2]; il contient 0,3 % de cendres et sa densité réelle est de 1,99.

Nous avons suivi l'évolution de la vitesse de gazéification (perte de poids en milligrammes par minute) de ces divers produits en fonction de l'usure de l'échantillon ainsi que la variation concomitante de sa surface B. E. T., celle-ci étant mesurées par adsorption de krypton à — 195°C.

Les vitesses de gazéification des cokes de pétrole, après une légère augmentation au début de la combustion, diminuent en fonction de l'usure de l'échantillon parallèlement à la décroissance de la surface B. E. T., en effet la surface spécifique B. E. T. demeure pratiquement constante au cours de la combustion.

La vitesse de gazéification du coke de gilsonite croît jusqu'à 70 % d'usure environ, cette croissance très remarquable ne peut s'expliquer que par l'accroissement correspondant de la surface réactionnelle, celle-ci croît en effet constamment avec l'usure de l'échantillon.

Elle est respectivement de :

0,87	1,30	1,47	1,58	2,15	2,34	3,61	m^2/g
0	8	14	22	37	53	71	% d'usure

On constate donc, pour ces deux types de cokes, des variations dans le même sens de la vitesse de gazéification et de la surface B. E. T., ce qui n'était pas le cas pour les cokes de brai. Par contre, il n'y a pas de corrélation entre les classements des réactivités et des surfaces B. E. T. dans le cas de cokes de pétrole différents.

La réactivité des cokes de pétrole est généralement égale ou supérieure à celle des cokes de brai de même température de préparation; leurs surfaces B. E. T. initiales sont, dans la majorité des cas, supérieures à 0,5 m^2/g, donc légèrement plus élevées que celles des cokes de brai de houille. Les mesures de répartition de pores au porosimètre à mercure dans le domaine de diamètres allant de 1,5 — 0,015 μ sur des grains de quelques millimètres, révèlent une répartition de pores très étalée, mais des valeurs de volumes de pores considérablement plus élevées pour les cokes de pétrole que pour les cokes de brai de houille. Les valeurs moyennes obtenues pour les cokes de brai de houille sont de l'ordre de 0,01 ml/g contre 0,05 ml/g pour les cokes de pétrole (0,02 pour le coke de gilsonite).

Pour des cokes de pétrole différents, il y a généralement parallélisme entre cette valeur du volume des pores et la surface B. E. T., la contribution de la surface des macropores à la surface B. E. T. est donc importante dans le cas des cokes de pétrole. Ces mesures confirment les résultats obtenus sur l'évolution des surfaces en cours de combustion, à savoir l'absence de microporosité pour les cokes de pétrole.

Au contraire, l'évolution de la surface B. E. T. dans le cas du coke de gilsonite révèle une microporosité très développée et probablement une porosité fermée non négligeable.

Les énergies d'activation calculées sur trois des cokes de pétrole atteignent des valeurs moyennes entre 10 et 50 % d'usure, égales à 49, 44 et 42,5 kcal/mole. Cette énergie d'activation diminue avec l'usure, surtout au-delà de 50 %.

La plus haute température de traitement (H. T. T.) d'un carbone prégraphitique sert couramment à sa caractérisation. Dans le cas des cokes examinés, la densité réelle croît parallèlement à celle-ci; on peut donc caractériser un coke par l'un ou l'autre de ces paramètres.

Or par recuisson prolongée du coke à une température très inférieure (100 à 200°C) à sa H. T. T., nous avons constaté une augmentation sensible de sa densité réelle. Nous avons donc été amenés à examiner si les autres paramètres mesurés variaient lors de cette recuisson.

Nous avons alors observé que pour un coke dont la densité réelle passe de 2,05 à 2,14 par recuisson, la surface B. E. T. croît de 0,70 à 2,70 m^2/g, alors que la réactivité moyenne décroît de 2,7 à 2,1 mg/mn et que le volume des macropores augmente de 50 %. Les surfaces B. E. T. du coke de départ et du coke après recuisson n'évoluant pas au cours de la combustion, nous sommes en présence de deux cokes totalement différents dont les pores ont été élargis au cours de la recuisson. La décroissance de la réactivité s'explique par l'accroissement de la cristallinité effectivement constatée aux rayons X. Des résultats analogues ont été obtenus avec des cokes de brai et des mélanges de coke de pétrole et de brai.

Nous en concluons que la H. T. T. est une donnée insuffisante pour caractériser un carbone prégraphitique et qu'elle ne peut servir que lorsque tous les produits d'une même étude ont été portés de façon identique à leur plus haute température de traitement.

(*) Séance du 18 juin 1962.

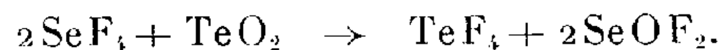
([1]) E. BARRILLON et H. GUÉRIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2696.

([2]) M. BESTOUGEFF, G. GUIOCHON et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 266.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C.*
de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés des tétrafluorures de sélénium et de tellure et de l'oxyfluorure* $SeOF_2$. Note (*) de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons effectué la préparation simultanée de TeF_4 et $SeOF_2$ en utilisant la réaction suivante indiquée en 1956 par R. Campbell et P. L. Robinson (1) :



$$2SeF_4 + TeO_2 \rightarrow TeF_4 + 2SeOF_2.$$

Le tétrafluorure de sélénium employé était obtenu par la méthode que nous avons décrite dans une Note précédente (2). On utilise un excès de SeF_4 qui, après réaction, est séparé par distillation sous vide en même temps que $SeOF_2$.

Le résidu de TeF_4 doit être sublimé plusieurs fois dans le vide à 120°C pour l'obtenir exempt de fluorure de sélénium. Nous avons rencontré des difficultés dans la manipulation de ce composé solide très avide d'eau et avons réalisé un appareil qui nous a permis d'en obtenir une bonne conservation tout en permettant d'effectuer de nombreux prélèvements.

Le mélange de $SeOF_2$ et SeF_4 résultant de la préparation précédente est additionné d'un excès de TeO_2 ou de SeO_2 dans le but d'obtenir la transformation complète de SeF_4 en $SeOF_2$. De fait, nous avons constaté qu'il reste toujours du tétrafluorure, même après un chauffage à 100°C pendant plusieurs heures. Une distillation fractionnée est donc nécessaire; nous l'avons effectuée plusieurs fois et avons finalement recueilli la portion bouillant à 125°C sous 760 mm Hg.

Dans les composés obtenus, le fluor a été dosé volumétriquement à l'état de fluorure de potassium par formation de laque avec le nitrate de thorium en présence de « spadns », azoïque résultant de la copulation de l'acide chromotropique avec l'acide sulfanilique. Le pH est stabilisé par l'emploi de tampon acétique. La couleur orange de l'azoïque fait place à une laque de teinte violette et le virage est repéré par comparaison à un témoin.

Une solution de nitrate de thorium contenant 40 g de sel à 4 mol d'eau par litre est étalonnée avec une solution contenant 2 g de fluor pour 1 000, obtenue à partir de fluorure acide de potassium pur HF.KF.

Nous avons effectué nos analyses dans des récipients en téflon. Entre 2 et 50 mg de fluor, il y a proportionnalité entre les quantités de solution de fluorure utilisées et les volumes de solution de nitrate de thorium correspondants.

La plupart des ions perturbent le dosage et seules peuvent être tolérées de petites quantités de chlorures alcalins ou d'ions Ag^+.

Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse de TeF_4. Après hydrolyse, l'acide fluorhydrique formé est neutralisé par de la potasse en présence de bleu de bromophénol.

Le précipité d'oxyde de tellure est séparé par centrifugation et l'on dose directement le fluor par la méthode au spadns. Le tellure est pesé, soit à l'état élémentaire après réduction avec de l'hydrazine saturée d'anhydride sulfureux, soit à l'état de sulfate basique.

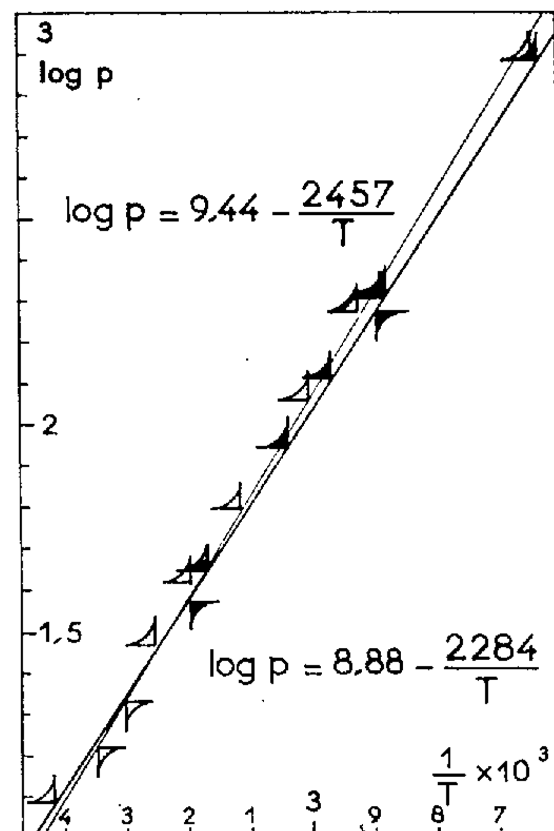


Fig. 1. — Tensions de vapeur de SeF_4.

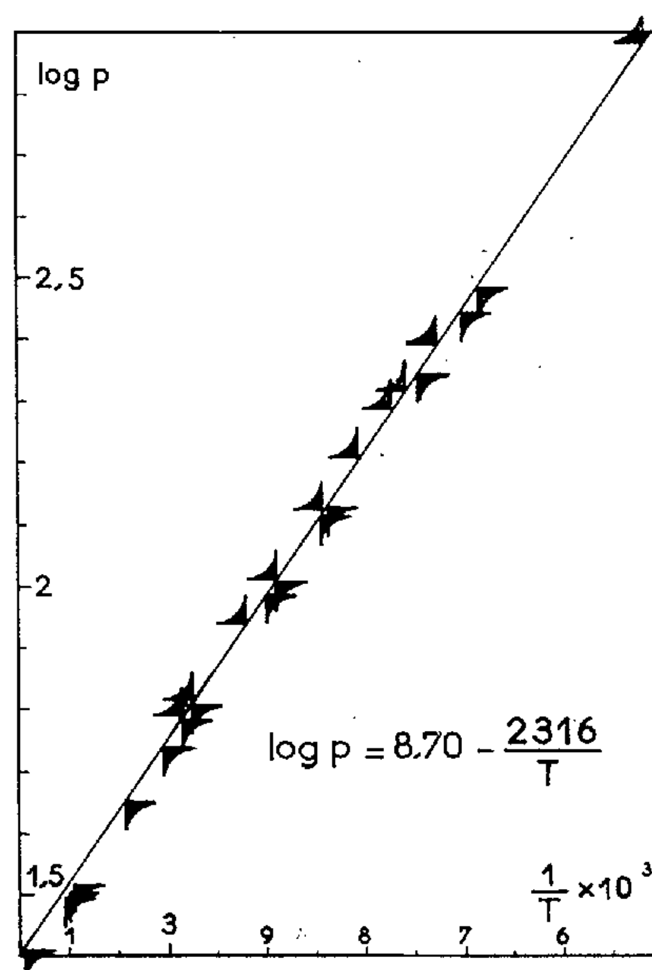


Fig. 2. — Tensions de vapeur de $SeOF_2$.

Résultats obtenus :

Fluor : 37,5 et 37,4 %. Théorie : 37,33 %.

Tellure : à l'état élémentaire : 62,8 %; à l'état de sulfate : 63,0 %. Théorie : 62,67 %.

Pour SeF_4 et $SeOF_2$, on hydrolyse puis neutralise avec de la potasse en présence de phénolphtaléine. Le sélénium est dosé à l'état de sélénite

d'argent insoluble qu'on sépare et pèse. On effectue ensuite un dosage du fluor par la méthode au spadns.

Résultats obtenus :

Pour SeF_4 : Se 51,3 %; théorie : 50,96 %. F 49,5 %; théorie : 49,04 %.

Pour $SeOF_2$: Se 59,7 % et 59,6 %; théorie : 59,38 %. F 29,0 % et 28,8 %; théorie : 28,58 %.

Au cours des nombreux fractionnements effectués pour purifier SeF_4, nous avons pu mesurer les points d'ébullition correspondant à différentes pressions. La mesure des températures a été faite au dixième de degré à l'aide d'un thermomètre à mercure placé dans une gaine à double enceinte située au sommet de la colonne de fractionnement. Un stabilisateur à niveau de mercure variable a permis de fixer la pression à des valeurs constantes. Les mesures étaient faites avec un manomètre à mercure sur lequel un cathétomètre permettait d'apprécier le dixième de millimètre.

Les points correspondant à ces mesures sont figurés en noir sur le graphique de la figure 1. Entre 40 et 107°C, l'ensemble des valeurs obtenues peut être représenté par la fonction linéaire

$$\log p = 8,88 - \frac{2\,284}{T}.$$

Les coordonnées publiées par R. D. Peacock en 1953 [3] sont portées en blanc sur le même graphique et la fonction représentative donnée par cet auteur est

$$\log p = 9,44 - \frac{2\,457}{T}.$$

Au voisinage de la température ordinaire, les deux séries de résultats sont concordantes, mais à température plus élevée, les pressions indiquées par R. D. Peacock sont plus fortes que les nôtres. Le point d'ébullition mesuré par cet auteur est de 106° dans les conditions normales, tandis que le point théorique calculé à partir de sa relation n'est que de 101°,6. Le point d'ébullition (107°,7 sous 760 mm Hg) que nous avons observé et qui correspond à notre relation est plus proche de la valeur expérimentale de R. D. Peacock.

En utilisant la même méthode, nous avons mesuré le point d'ébullition de $SeOF_2$ à différentes pressions. Les résultats obtenus ont été portés sur la figure 2 et leur ensemble peut être représenté entre 45 et 125°C par la relation

$$\log p = 8,70 - \frac{2\,316}{T}.$$

Le point d'ébullition de 125°C sous 760 mm Hg est proche du nombre de 126°C donné en 1952 par E. Aynsley, R. D. Peacock et P. L. Robinson [4].

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) R. CAMPBELL et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 785.

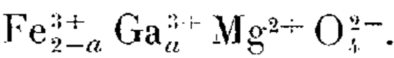
(2) C. DAGRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1779.

(3) R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3617-3619.

(4) E. E. AYNSLEY, R. D. PEACOCK et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1231-1234.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_2O_3MgO-Ga_2O_3MgO. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier** et **Maurice Lensen**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution dans les ferrites du type spinelle des ions Fe^{3+} par les ions Ga^{3+} a jusqu'ici fait l'objet de publications relatives aux systèmes Fe_2NiO_4-Ga_2NiO_4 ([1]) et Fe_2CoO_4-Ga_2CoO_4, Fe_2MnO_4-Ga_2MnO_4, Fe_2FeO_4-Ga_2FeO_4 ([2]). Dans le but de poursuivre ces recherches, nous avons entrepris d'examiner les solutions solides :



$$Fe^{3+}_{2-a}\,Ga^{3+}_{a}\,Mg^{2+}\,O^{2-}_{4}.$$

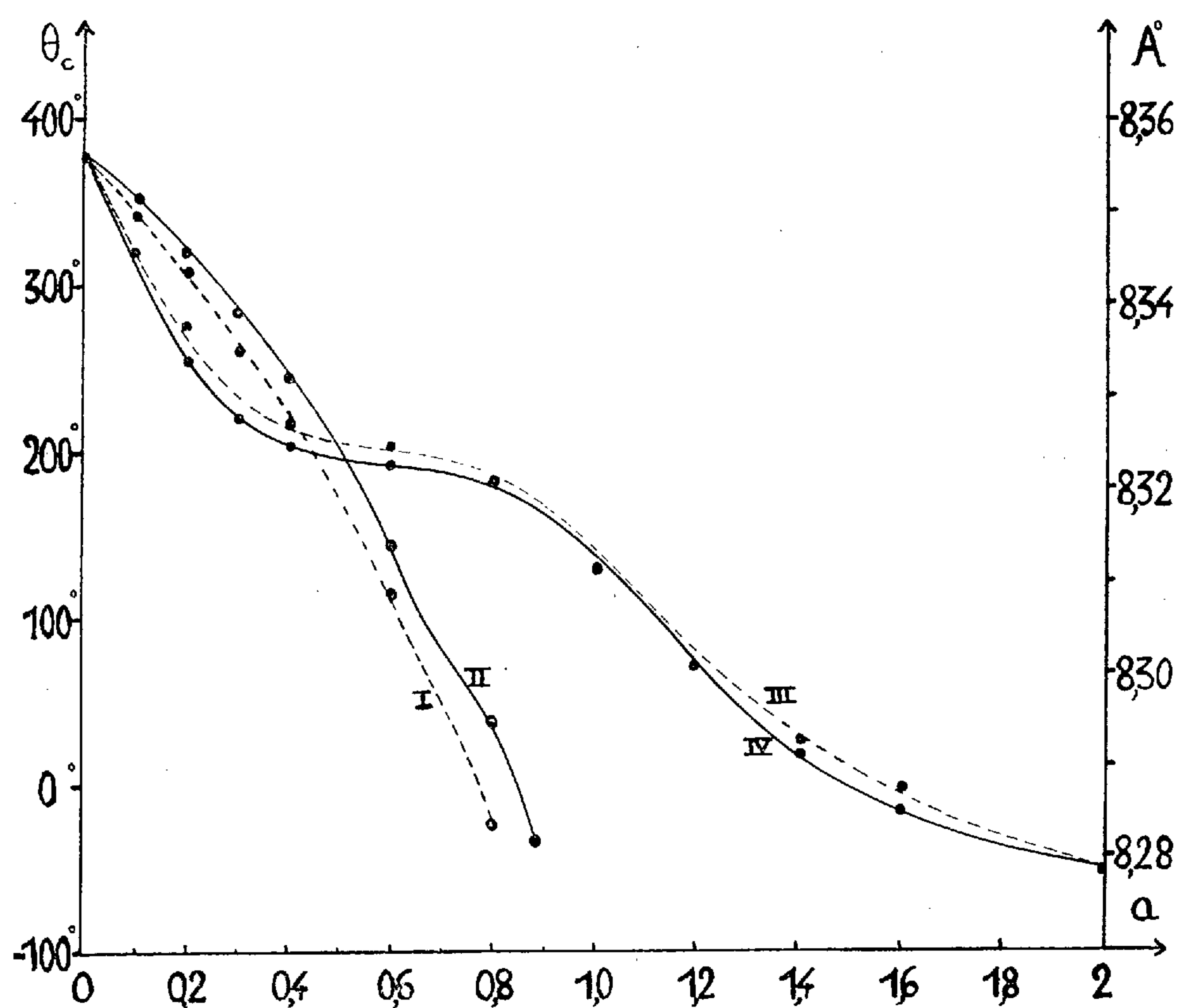
Ces solutions solides sont préparées par chauffage à haute température (1100°) de mélange de Fe_2O_3MgO et Ga_2O_3MgO pris en proportions connues. Trois recuits de trois jours chacun, séparés par un broyage d'homogénéisation, sont nécessaires pour obtenir une combinaison complète. Nos échantillons, tous du type spinelle, montrent une variation de la température du point de Curie et du paramètre avec le taux de substitution a ($0 \leq a \leq 2$). Les mesures ont été effectuées sur les produits refroidis lentement et sur les produits trempés. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant et les courbes de la figure 1 en donnent les représentations graphiques. En fonction du taux de substitution, les courbes 1 et 2 représentent la variation de la température de Curie et les courbes 3 et 4 les variations de paramètre, pour les produits trempés et refroidis lentement.

	Point de Curie (°C).		Paramètre (A°).	
a.	Refroidissement lent.	Trempe.	Refroidissement lent.	Trempe.
0	380	380	8,356	8,356
0,1	355	345	8,346	8,346
0,2	322	310	8,334	8,338
0,3	287	264	8,328	–
0,4	246	220	8,325	8,326
0,6	148	115	8,323	8,325
0,8	40	—20	8,321	8,322
0,9	—30	–	–	–
1,0	–	–	8,311	8,312
1,2	–	–	8,302	8,302
1,4	–	–	8,291	8,293
1,6	–	–	8,286	8,288
2,0	–	–	8,279	8,279

Cette étude nous permet de poser les conclusions suivantes :

a. Le ferrite de magnésium Fe_2O_4Mg forme avec le spinelle Ga_2O_4Mg une série continue de solutions solides.

b. Les courbes de variation de la température du point de Curie et du paramètre présentent des points d'inflexion pour $a = 0,66$. Nous pensons que ce phénomène est dû à une répartition différente des cations dans les sites du réseau en fonction du taux de substitution. Initialement les ions Ga^{3+} se placent probablement dans les sites A tétraédriques et à



partir de $a = 0,66$ dans les sites B octaédriques. Afin de vérifier cette hypothèse et d'étudier la répartition cristallographique des cations, nous procédons aux mesures d'intensité des raies de diffraction X et aux mesures des moments magnétiques à saturation. Ces résultats feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) MAXWELL et PICKART, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1120-1126.

(2) LENSEN, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale, Faculté des sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectrophotométrique des solutions de thiocyanates de l'indium* (¹). Note (*) de M. **Paul Sakellaridis**, transmise par M. Louis Hackspill.

L'étude spectrophotométrique des solutions de thiocyanates de l'indium montre que dans la région de concentration de 0,1 à 0,5 M prédominent les ions complexes $[In(SCN)_2]^+$ dont la constante d'équilibre est égale à $K_{25°} = 10^{-4}$.

Les solutions perchloriques de l'indium In (III) additionnées d'une solution de thiocyanate alcalin présentent une absorption élevée dans l'ultraviolet, qui doit être attribuée à la formation d'ions complexes.

Afin de déterminer la formule de ces ions nous avons étudié les spectres d'absorption des mélanges aqueux de In (III) avec les solutions de NaSCN en utilisant la méthode des variations continues ainsi que la méthode du rapport molaire.

Le perchlorate de l'indium utilisé est obtenu par l'action de l'acide perchlorique concentré (60 %) sur indium métallique (99,9 % B. D. H.) et par recristallisation du sel obtenu.

Les mesures spectrophotométriques sont faites sur un spectrophotomètre électronique Zeiss PMQ II. L'épaisseur des cuves varie de 0,1 à 4 cm suivant la concentration des solutions.

L'étude spectrophotométrique d'après la méthode des variations continues a été effectuée pour plusieurs solutions équimoléculaires de concentration de 0,01 à 0,5 M et pour différentes longueurs d'onde comprises entre 2 200 et 2 900 Å. L'acidité des solutions a été maintenue constante et égale à 0,025 M avec $HClO_4$, la force ionique des solutions étant ajustée à I avec $NaClO_4$.

Les courbes $D = f(x)$, représentant la variation de la densité optique des mélanges de solutions équimoléculaires (de concentration de 0,1 à 0,5 M) en fonction de la composition x du mélange [x étant les millilitres de la solution de l'indium mélangés à $(1 - x)$ ml de la solution du thiocyanate], présentent pour plusieurs longueurs d'onde un seul maximum qui correspond à la valeur de $x = 0,33$. On doit donc admettre, d'après cette valeur, que dans la région étudiée prédominent les ions $[In(SCN)_2]^+$.

Les courbes $D = f(x)$ en pleine ligne de la figure 1 correspondent à des solutions équimoléculaires de concentration 0,25 M en In (III) et $(SCN)^-$ et à des longueurs d'onde 2 700, 2 750 et 2 800 Å, tandis que les courbes en pointillés à des solutions de concentration 0,1 M et à des longueurs d'onde 2 630, 2 650 et 2 700 Å (épaisseur de la cuve : 2 cm).

Pour confirmer ces résultats nous avons également étudié les courbes $D = f(SCN)/[In(III)]$ représentant la variation de la densité optique des solutions de In (III), de concentration constante, en fonction de la concentration de thiocyanate. Les résultats obtenus montrent aussi, dans les

solutions de concentration de 0,1 à 0,5 M en In (III), la formation d'un seul complexe de la formule $[In(SCN)_2]^+$:

Les courbes $D = f(SCN^-)/[In(III)]$ (3) de la figure 2 correspondent à des solutions d'indium de concentration 0,1 M (épaisseur de la cuve : 2 cm) et à des longueurs d'onde 2 630, 2 650 et 2 680 Å.

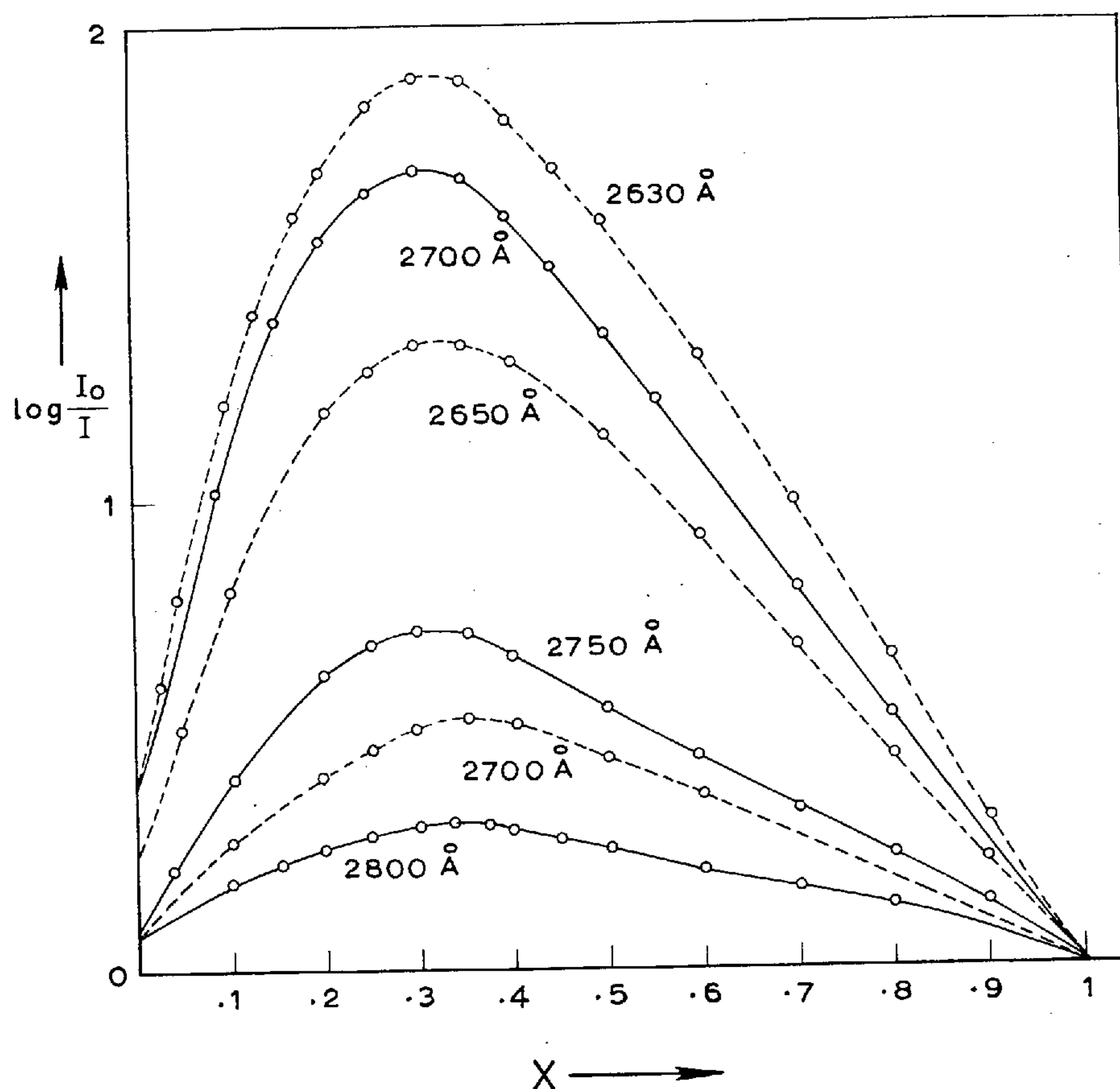


Fig. 1. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en In (III) et SCN^-.
Concentration des solutions : Courbes en pleine ligne : 0,25 M; courbes en pointillés : 0,1 M.
Épaisseur de la cuve : 2 cm.

Le calcul de la constante K a été fait en utilisant les résultats expérimentaux concernant les courbes de la figure 1 d'après les relations (4)

$$Z = \frac{C_0[(x+x')^2 - (x+x'-xx')]}{3(x+x')-4} \quad \text{et} \quad K = \frac{[C_0(1-x)-Z][C_0x-2Z]^2}{Z},$$

C_0 étant la concentration des solutions équimoléculaires, Z la concentration en ion complexe et x, x' la composition en In (III) de deux solutions de la même densité optique et, par conséquent, de la même concentration en ion complexe.

La variation de la densité optique des solutions situées de part et d'autre de x maximum est, dans la région de concentration étudiée, telle qu'on peut mesurer la constante avec une précision suffisante. La valeur moyenne de la constante a été trouvée égale à $K_{25°} = 10^{-4}$.

Le calcul de la constante K fait aussi par la méthode des écarts entre les courbes $D = f(x)$ réelles et théoriques (5) a donné la même valeur.

Les résultats obtenus sont en accord avec l'étude polarographique des solutions thiocyanates de l'indium. Elle montre aussi l'existence de l'ion $[In(SCN)_2]^+$ dans les solutions de concentration de 0,02 à 0,5 M en $(SCN)^-$.

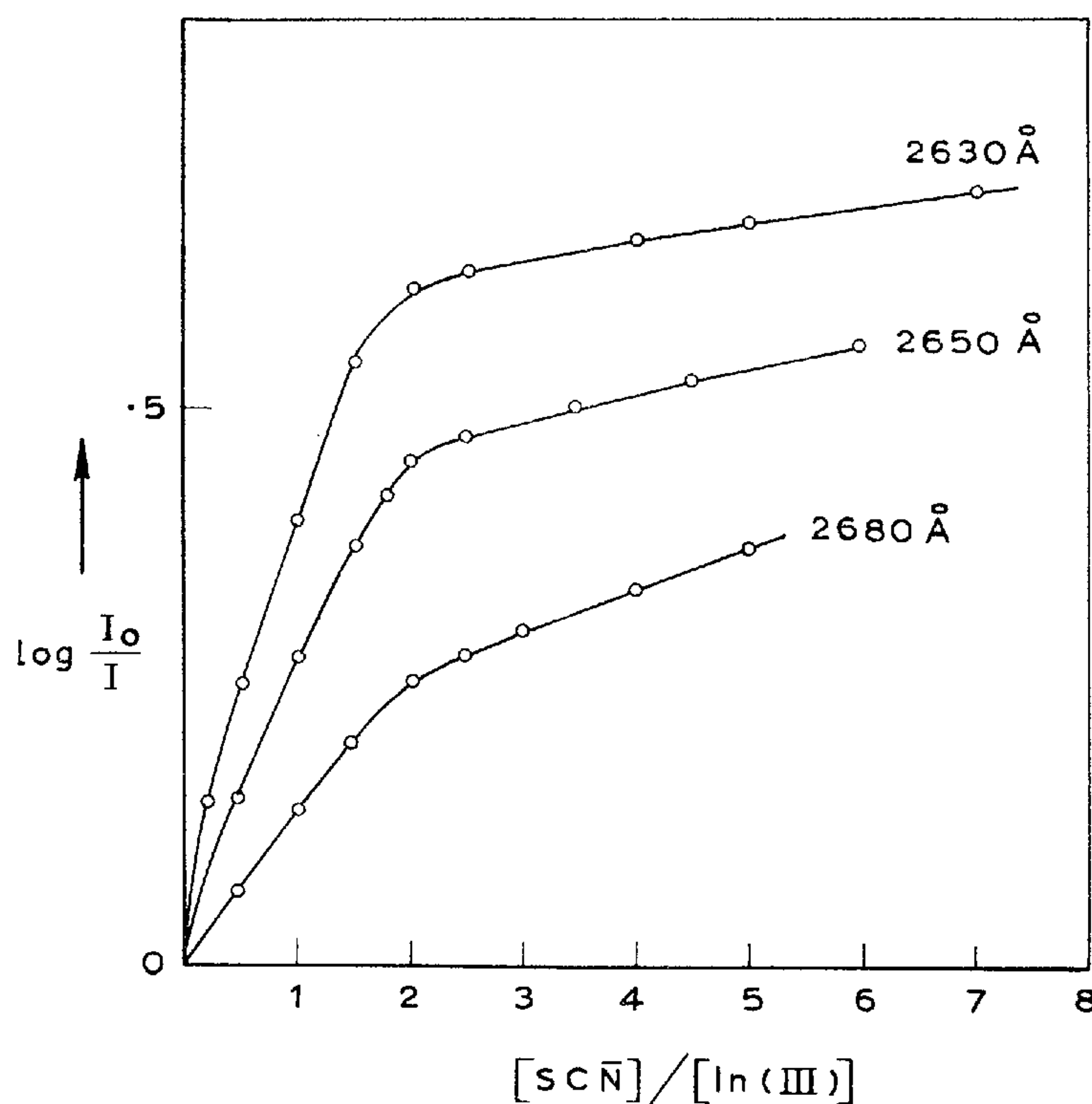


Fig. 2. — Courbes $D = f[(SCN)/(In(III))]$.
Concentration des solutions en In (III) = 0,1 M.
Épaisseur de la cuve : 2 cm.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) Travail subventionné par la Fondation Royale de la Recherche Scientifique.

(2) P. Job, *Ann. Chim.*, 9-10, 1928, p. 113.

(3) J. Yoe et A. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, p. 111.

(4) P. Sakellaridis, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 282.

(5) G. Charlot et R. Gauguin, *Les méthodes d'analyse des réactions en solutions*, Masson, 1951, p. 75.

(*Université d'Athènes, Laboratoire de Chimie minérale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés α-alcoylés du diméthoxy-3.4 diphénylméthane.* Note (*) de MM. **Pierre Berçot** et **Raymond Quelet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthode utilisée consiste à hydrogéner les diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcènes résultant de la déshydratation de carbinols obtenus eux-mêmes par condensation du magnésien du bromo-4 vératrole sur l'acétophénone et quelques-uns de ses dérivés et sur la propiophénone.

Dans le but d'étudier leur comportement au cours de réactions de substitution et, éventuellement, de les utiliser pour des synthèses de composés à noyaux condensés, nous avons préparé un certain nombre de diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcanes répondant à la formule générale (IV).

Pour aboutir à ces composés on passe par l'intermédiaire des gem-diphénylalcènes correspondants (III) qui s'obtiennent facilement par déshydratation des alcoyldiphénylcarbinols diméthoxylés en -3.4 sur l'un des noyaux (II).

Différentes voies permettent d'accéder aux carbinols (II); celle que nous avons choisie consiste à condenser le magnésien du bromo-4 vératrole sur une arylcétone appropriée. Nous avons utilisé ici l'acétophénone, la propiophénone, la paraméthyl- et la paraméthoxyacétophénone.

Condensation du magnésien du bromo-4 vératrole sur les arylcétones. — La préparation du magnésien du bromo-4 vératrole est effectuée suivant la méthode décrite par Mme E. Matarasso-Tchiroukhine [1], en utilisant le tétrahydrofuranne anhydre comme solvant réactionnel.

Le mode opératoire de la condensation des cétones sur le magnésien est le suivant : à une solution de magnésien du bromo-4 vératrole, préparée à partir de 0,276 mole de bromovératrole dans 100 ml de tétrahydrofuranne, on ajoute 0,200 mole de cétone dans 30 ml de tétrahydrofuranne, soit à la température ambiante (acétophénone et propiophénone), soit à 5°C (paraméthoxy- et paraméthylacétophénone). Après l'addition, on porte le milieu réactionnel à 40°C pendant 2 à 3 h, puis on continue l'agitation à la température ambiante pendant environ 15 h.

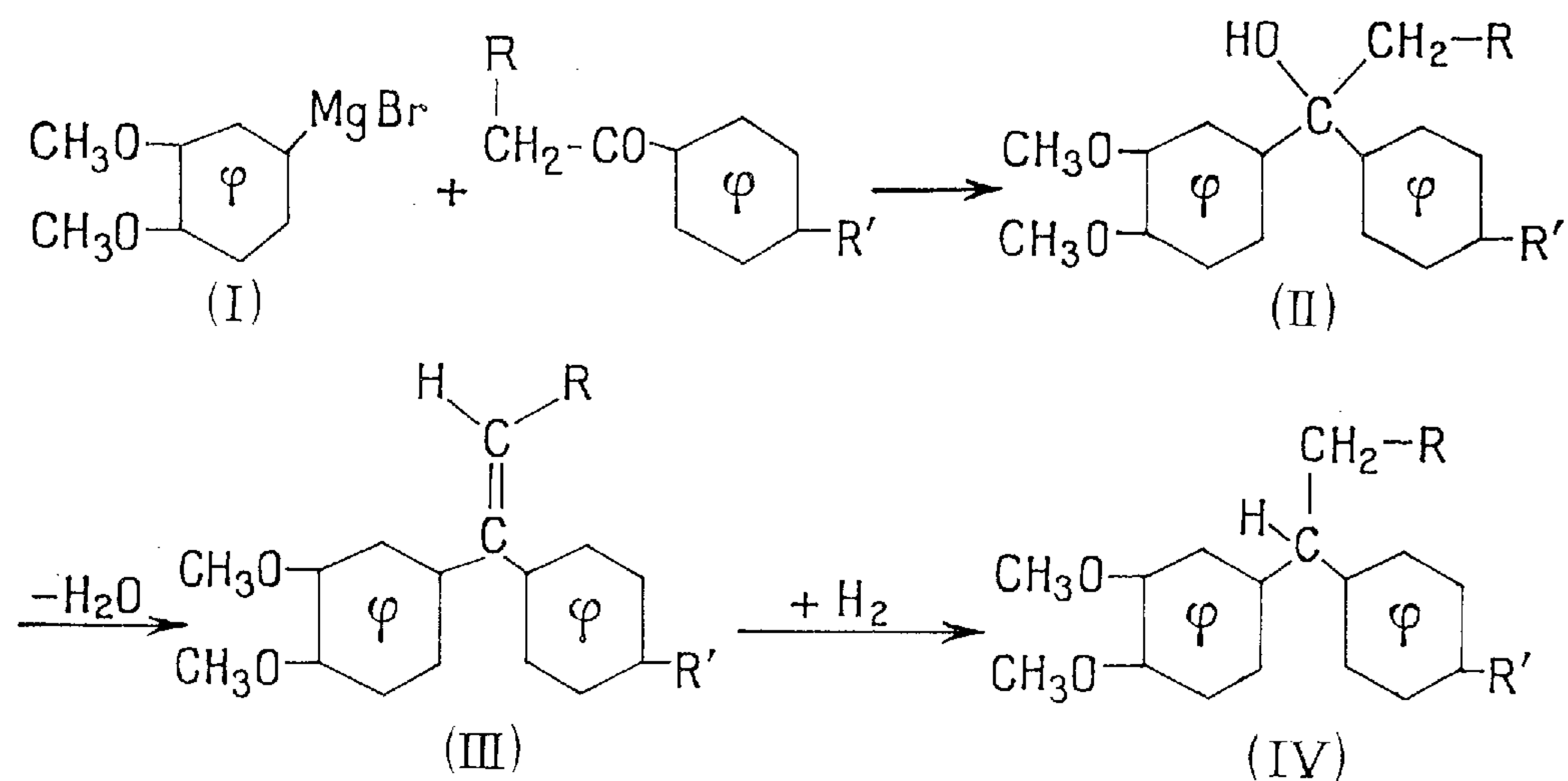
On décompose le mélange par de la glace additionnée de NH_4Cl et l'on extrait plusieurs fois au chloroforme. Après lavages à l'eau et dessiccation sur Na_2SO_4, on chasse le solvant et fractionne sous pression réduite. En distillant sous vide poussé, nous avons pu isoler deux carbinols :

le *diméthoxy*-3.4 *α-hydroxy α-méthyldiphénylméthane* [formule (II), $R = R' = H$] : huile très visqueuse; $É_{0,03}$ 165°C; Rdt 68 % par rapport

à la cétone mise en jeu. Analyse : $C_{16}H_{18}O_3$, calculé %, C 74,39; H 7,03; trouvé %, C 74,35; H 6,82;

le *diméthoxy*-3.4 *α-hydroxy α-éthyldiphénylméthane* [formule (II), R = CH_3, R' = H] : huile très visqueuse; $É_{0,03}$ 170-172°C; Rdt 58 % par rapport à la cétone mise en jeu. Analyse : $C_{17}H_{20}O_3$; calculé %, C 74,97; H 7,40; trouvé %, C 74,40; H 7,30.

Ces deux carbinols se déshydratent quantitativement par chauffage en milieu benzénique sur sulfate acide de potassium anhydre.



Ceux qui résultent de la condensation du magnésien du bromovératrole avec la *p*-méthyl et la *p*-méthoxyacétophénone se déshydratent à la distillation en donnant les composés éthyléniques correspondants.

Dérivés éthyléniques. — Les diméthoxy-3.4 diphénylalcènes (III) que nous avons obtenus sont des produits cristallisés. Leur structure éthylénique est vérifiée par les faits suivants : dérivés bromés et ozonolyse qui conduit aux benzophénones correspondantes identifiées par leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones et par spectrographie infrarouge.

Formule (III).		Formule		Analyse.			
				Trouvé.		Calculé.	
R.	R'.	brute.	F(°C).	C.	H.	C.	H.
H	H	$C_{16}H_{16}O_2$	94,5	79,81	6,94	79,97	6,71
CH_3	H	$C_{17}H_{18}O_2$	85	80,07	6,98	80,28	7,13
H	OCH_3	$C_{17}H_{18}O_3$	113	76,14	6,85	75,53	6,72
H	CH_3	$C_{17}H_{18}O_2$	112	80,68	7,10	80,28	7,13

Diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcanes. — Ils sont obtenus à partir des dérivés éthyléniques correspondants, par action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney, à pression et température normales. Ce sont

des liquides incolores, plus ou moins visqueux, dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Formule (IV).		Formule brute.	É(°C).	n_D^{18}.	d_{18}^{18}.	Analyse. Trouvé.		Calculé.	
R.	R'.					C.	H.	C.	H.
H	H	$C_{16}H_{18}O_2$	113/0,007	1,5717	1,09	79,26	7,96	79,30	7,49
CH_3	H	$C_{17}H_{20}O_2$	120/0,007	–	–	80,14	7,69	79,64	7,87
H	OCH_3	$C_{17}H_{20}O_3$	165/0,02	1,5715	1,12	75,54	7,55	74,94	7,40
H	CH_3	$C_{17}H_{20}O_2$	135/0,1	1,5657	1,09	79,76	8,11	79,64	7,87

(*) Séance du 13 juin 1962.

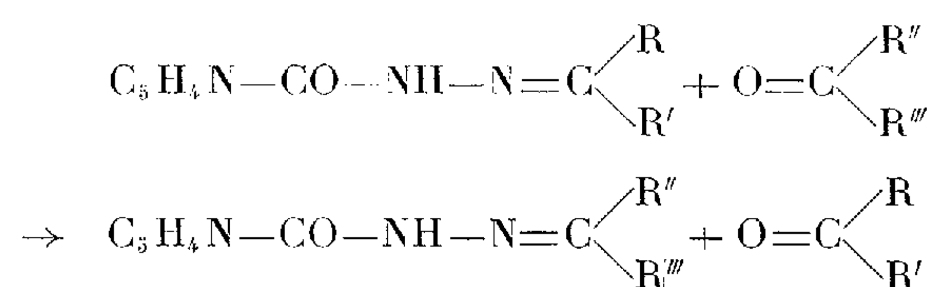
([1]) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, *Ann. Chim.*, (13), 3, 1958, p. 405; *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1809.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie organique II.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déplacement mutuel des dérivés carbonylés dans leurs combinaisons hydrazidées; essai d'interprétation du mécanisme réactionnel.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Jean Renault** et **Claude Fauran**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés carbonylés se déplacent mutuellement de leurs combinaisons avec l'isonicotylhydrazide selon des règles que les auteurs ont étudiées et dont ils proposent une interprétation fondée sur les effets électroniques.

Les travaux de L. Velluz sur l'emploi de l'hydrazide nicotinique comme réactif des dérivés carbonylés d'intérêt biologique ([1]) et l'extension qu'en ont proposée J.-A. Gautier et F. Pellerin ([2]) au cas de molécules de même nature suggèrent l'utilisation systématique de cet hydrazide et de ses analogues comme moyen d'isolement, ce qui pose le problème de la régénération du dérivé carbonylé mis en œuvre. Velluz a préconisé son déplacement par une autre molécule carbonylée selon



$$C_5H_4N-CO-NH-N=C\langle^{R}_{R'} + O=C\langle^{R''}_{R'''}$$
$$\rightarrow C_5H_4N-CO-NH-N=C\langle^{R''}_{R'''} + O=C\langle^{R}_{R'}$$

Nous avons étudié systématiquement les modalités de ce déplacement pour tenter d'en dégager le mécanisme. Dans ce but nous avons adopté des conditions opératoires conventionnelles, et choisi pour des raisons pratiques l'hydrazide isonicotinique, que nous avons combiné à différents aldéhydes et cétones; ces combinaisons (« hydrazidones ») sont ensuite opposées à d'autres carbonylés de structure diverse en vue d'en libérer l'aldéhyde ou la cétone originels. En pratique nous avons chauffé pendant 3 h à reflux une solution de 0,01 mole d'hydrazidone et de 0,1 mole de dérivé carbonylé dans 10 ml d'éthanol (à 95°), après quoi on isole l'hydrazidone nouvelle. Celle-ci, quand elle se forme, n'apparaît jamais mélangée de l'hydrazidone primaire, ce qui évite la difficulté d'une cristallisation fractionnée. Nous avons observé les résultats suivants :

— les hydrazidones d'aldéhydes aromatiques nucléaires sont très stables, et ces derniers ne sont jamais déplacés;

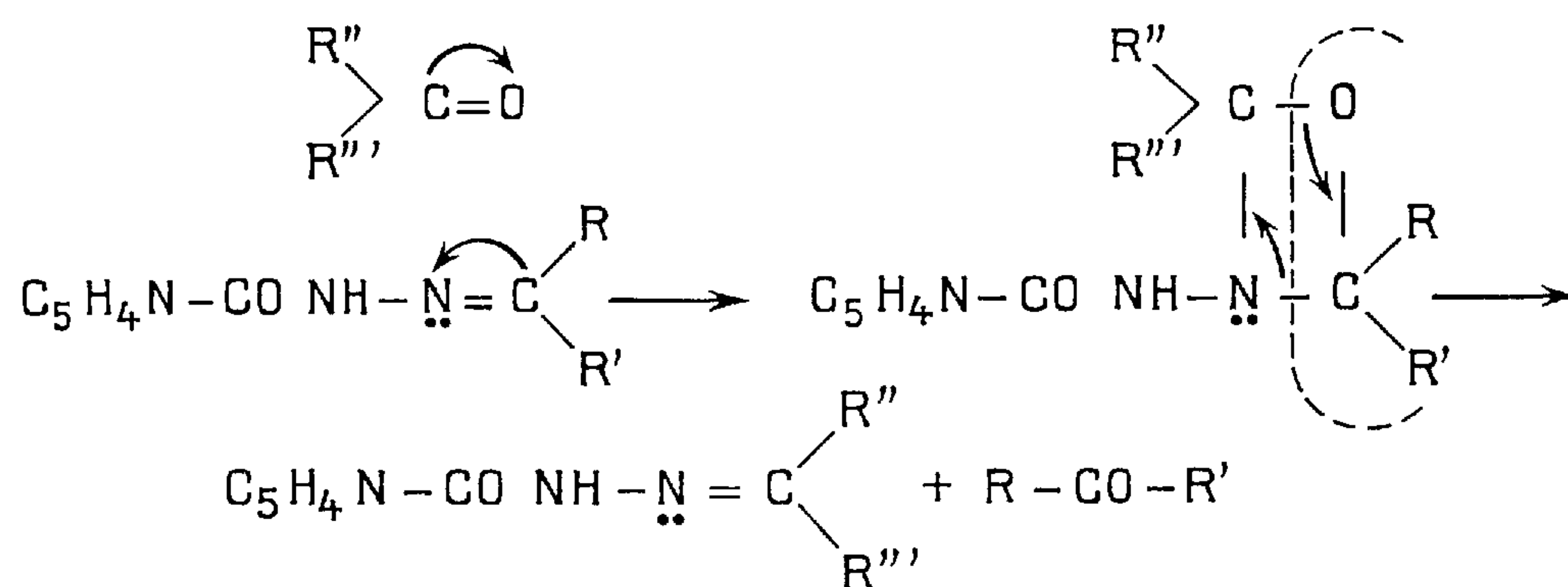
— la stabilité des hydrazidones d'aldéhydes aliphatiques est moindre : un aldéhyde aromatique se substitue toujours à son analogue aliphatique; les aldéhydes aliphatiques de poids moléculaire voisin se déplacent mutuellement; un aldéhyde à poids moléculaire élevé libère son homologue à faible poids moléculaire sans que l'inverse soit possible. On ne constate aucun déplacement par les cétones;

— les cétones aliphatiques sont déplacées de leurs hydrazidones par tous les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques et par les cétones aromatiques. Ici encore les cétones aliphatiques lourdes se substituent aux cétones légères;

— le comportement des hydrazidones des cétones du type phénylalcoylé dépend de la longueur de la chaîne aliphatique. Les arylcétones à chaîne propylée sont déplacées par tous les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques et par les cétones aliphatiques même lourdes et seuls les aldéhydes aliphatiques lourds (heptanal, décanal) ou les aldéhydes aromatiques peu ou pas substitués (aldéhyde benzoïque ou *p*-toluique) déplacent la cétone aromatique. Dans le cas de l'hydrazidone de l'acétophénone, le décanal et le benzaldéhyde seuls possèdent encore cette propriété.

Dans l'interprétation de ces phénomènes, on ne peut retenir l'hypothèse qui suppose l'hydrolyse préalable de l'hydrazidone avec mise en liberté de l'hydrazide, qui entrerait alors en compétition avec les deux composés carbonylés et qui se combinerait avec le plus réactif d'entre eux : les cétones aliphatiques plus réactives que les cétones aromatiques [3] devraient alors déplacer ces dernières de leurs hydrazidones, ce qui n'est pas vérifié. Cet exemple montre également qu'une explication basée uniquement sur un déplacement par action de masse est insuffisante.

Un mécanisme faisant intervenir l'hydrazidone avant toute hydrolyse explique la majorité des faits constatés. Elle met en jeu une attaque nucléophile du carbone du groupement carbonylé par l'atome en β de l'hydrazidone, suivie de la fermeture transitoire d'un cycle carré qui se scinde selon une direction perpendiculaire à celle de sa formation :



La nature de R et R′ influence la stabilité de l'hydrazidone. Les radicaux aliphatiques repoussent les électrons π vers l'atome d'azote en β (effet +I), ce qui facilite la fermeture du cycle carré, d'où l'expulsion de la cétone R. CO. R′. Si un de ces radicaux est remplacé par un atome d'hydrogène, le déplacement est moins facile, les effets +I n'étant pas cumulés : de ce fait les aldéhydes aliphatiques sont moins facilement déplacés que les cétones correspondantes.

La stabilité parfaite des hydrazidones d'aldéhydes aromatiques est due à un effet —I exercé par le noyau et surtout à un effet mésomère (conjugaison du noyau et de la double liaison C=N). Dans les hydrazidones de cétones arylaliphatiques étudiées, les deux effets précédents, défavorables à la formation du cycle carré sont en partie contrebalancés par un effet +I d'autant plus important que la chaîne aliphatique est plus longue : ceci explique que l'acétophénone ne soit que très rarement déplacée de sa combinaison alors que la butyrophénone l'est plus souvent.

Cependant cette théorie ne rend pas compte du déplacement à l'intérieur d'une série homogène, par exemple celui d'un aldéhyde ou d'une cétone aliphatique par son homologue supérieur. Les détails expérimentaux de ce travail seront consignés dans un autre recueil et dans (4).

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 288.
(2) J.-A. Gautier et F. Pellerin, *Chim. Anal.*, 33, 1951, p. 385.
(3) B. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.*, 45, 1915, p. 262.
(3) Cl. Fauran, *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, 1961.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie organique.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur un type particulier de figure de diffraction électronique. Figures identiques formées dans l'image de cristaux observés au microscope électronique.* Note de M. **Pierre Selme**, transmise par M. Armand de Gramont.

Lorsqu'un cristal parfait, épais, plan est orienté de telle sorte que l'un de ses axes de symétrie ou plus généralement une rangée réticulaire dense soit rigoureusement parallèle au faisceau incident, les bandes de Kikuchi font place, dans la zone centrale, à une figure complexe présentant le même ordre de symétrie. Lorsqu'on observe l'image d'un cristal ayant subi une déformation sphérique, il apparaît une figure identique à la précédente formée par tous les systèmes de franges correspondant aux réflexions de Bragg symétriques, sur les diverses familles de plans normaux à la surface du cristal.

Figures de diffraction. — Si l'épaisseur d'un cristal parfait dépasse un millier d'angströms, il apparaît, dans son diagramme de diffraction, des couples de lignes et des bandes de Kikuchi. Ces dernières formées sur des plans de grandes équidistances parallèles au faisceau incident disparaissent au voisinage du centre qu'elles traversent symétriquement lorsque le cristal est bien orienté.

Pour étudier la zone centrale de ce type de diagramme nous avons utilisé en diffraction localisée un microscope électronique O. P. L. muni d'une platine goniométrique. Dans une première série d'expériences nous avons préparé des monocristaux d'étain de 10 à 20 μ de diamètre, d'épaisseurs échelonnées de 600 à 2 000 Å et orientés de telle sorte que l'axe quaternaire soit perpendiculaire au plan de support.

Lorsque le cristal est bien plan, la netteté et l'intensité des bandes de Kikuchi augmente à mesure qu'on réduit la surface délimitée par le diaphragme de sélection. Nous avons constaté que les phénomènes prennent un aspect particulier si l'axe quaternaire du cristal est rendu parallèle au faisceau incident à mieux que $\pm 10'$: toutes les taches de diffraction sont alors éteintes puisque la sphère de réflexion se trouve rigoureusement tangente au plan (001) du réseau réciproque et il apparaît une figure assez complexe présentant un centre de symétrie. L'intensité du phénomène est particulièrement marquée (*pl.* I, *fig.* 1). Le centre en est occupé par un carré très dense dont les côtés coïncident approximativement avec les traces des nappes réfléchies sélectivement sur les plans (220), $(\bar{2}\bar{2}0)$, $(\bar{2}20)$ et $(2\bar{2}0)$. Sur la plaque photographique le côté de ce carré a pour longueur : $a = L\lambda/d_{220} - \varepsilon$, ε étant une correction qui dépend de divers facteurs (notamment l'épaisseur du cristal). Les autres zones de cette figure correspondent dans leurs grandes lignes aux sections, par le plan de la plaque, des zones de Brilloin successives.

Si l'épaisseur du cristal atteint un millier d'angströms, *le faisceau direct est lui-même totalement éteint.*

PLANCHE I.

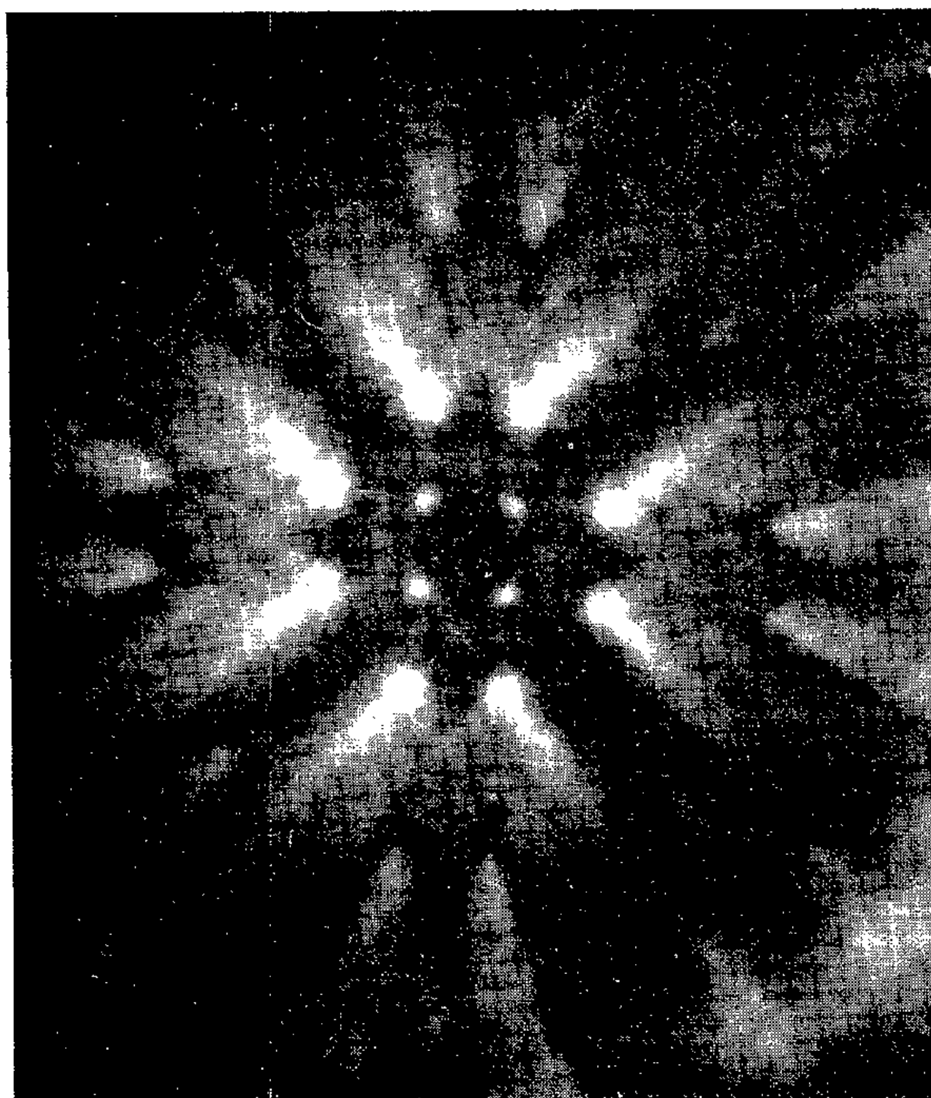


Fig. 1. — Diagramme d'un cristal d'étain d'épaisseur 1 000 Å.

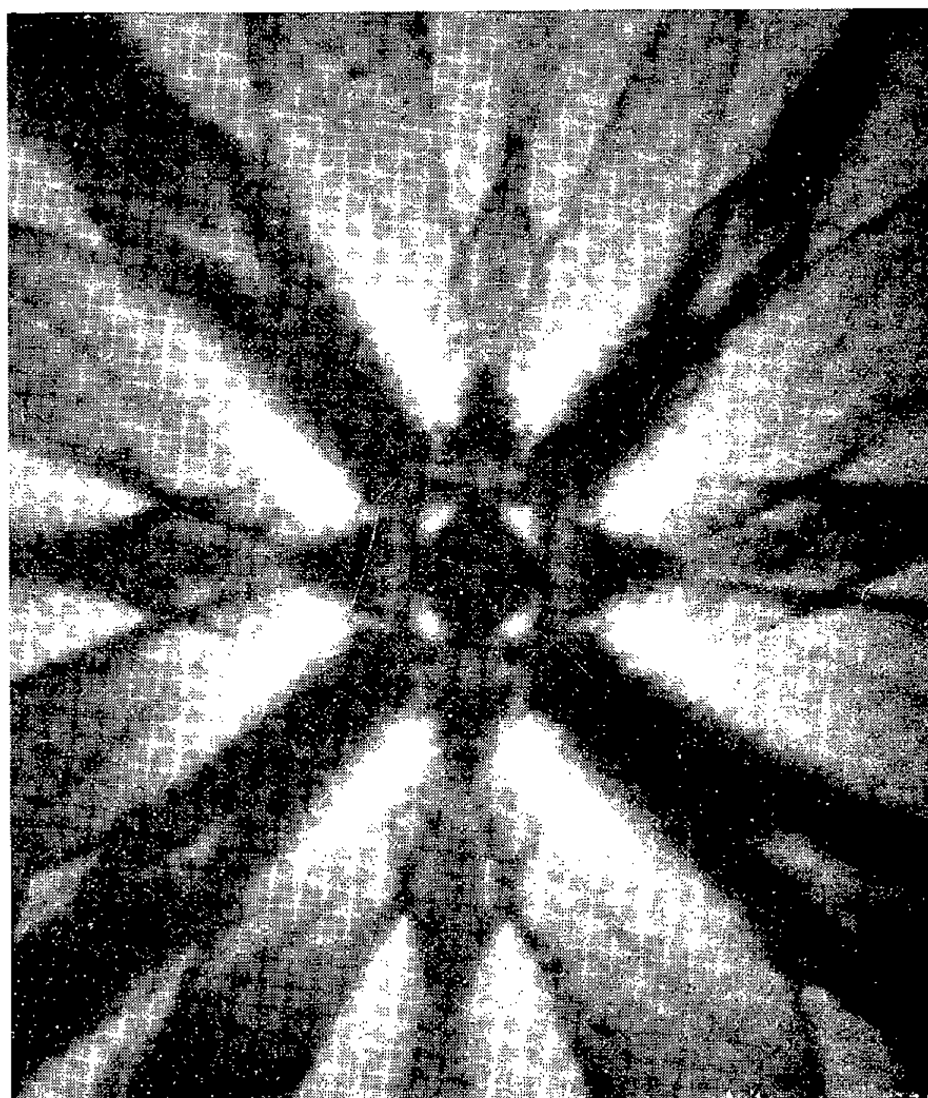


Fig. 2. — Figure formée dans l'image d'un cristal d'étain de 500 Å.

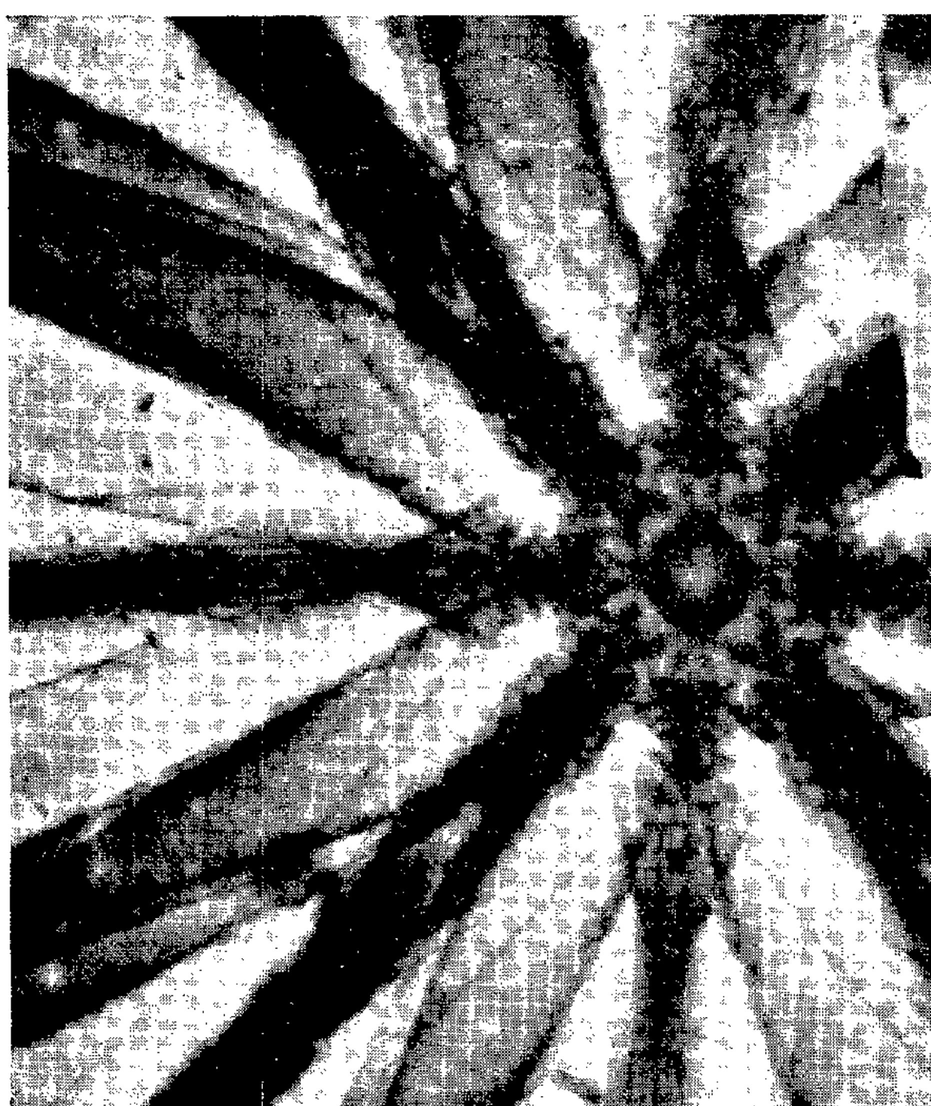


Fig. 3. — Même image pour $e = 350$ Å.

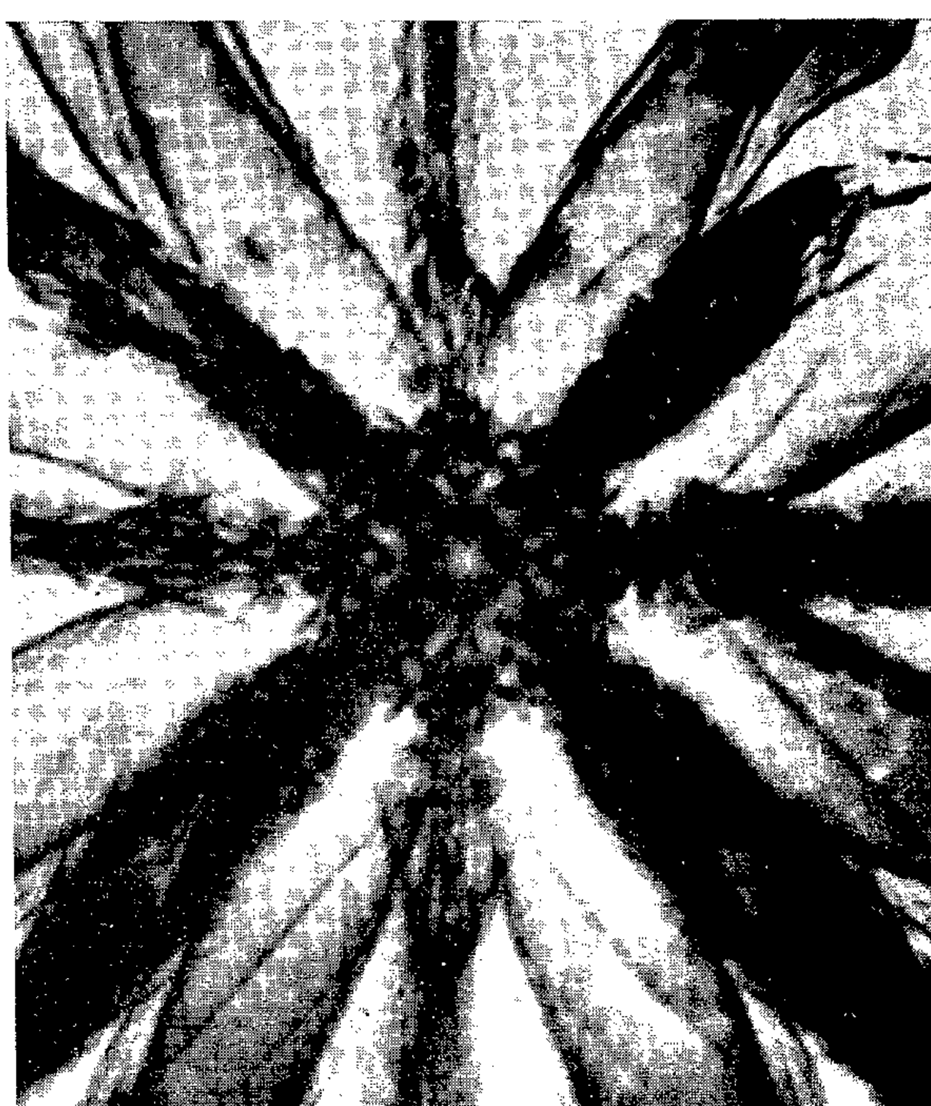


Fig. 4. — Même image pour $e = 250$ Å.

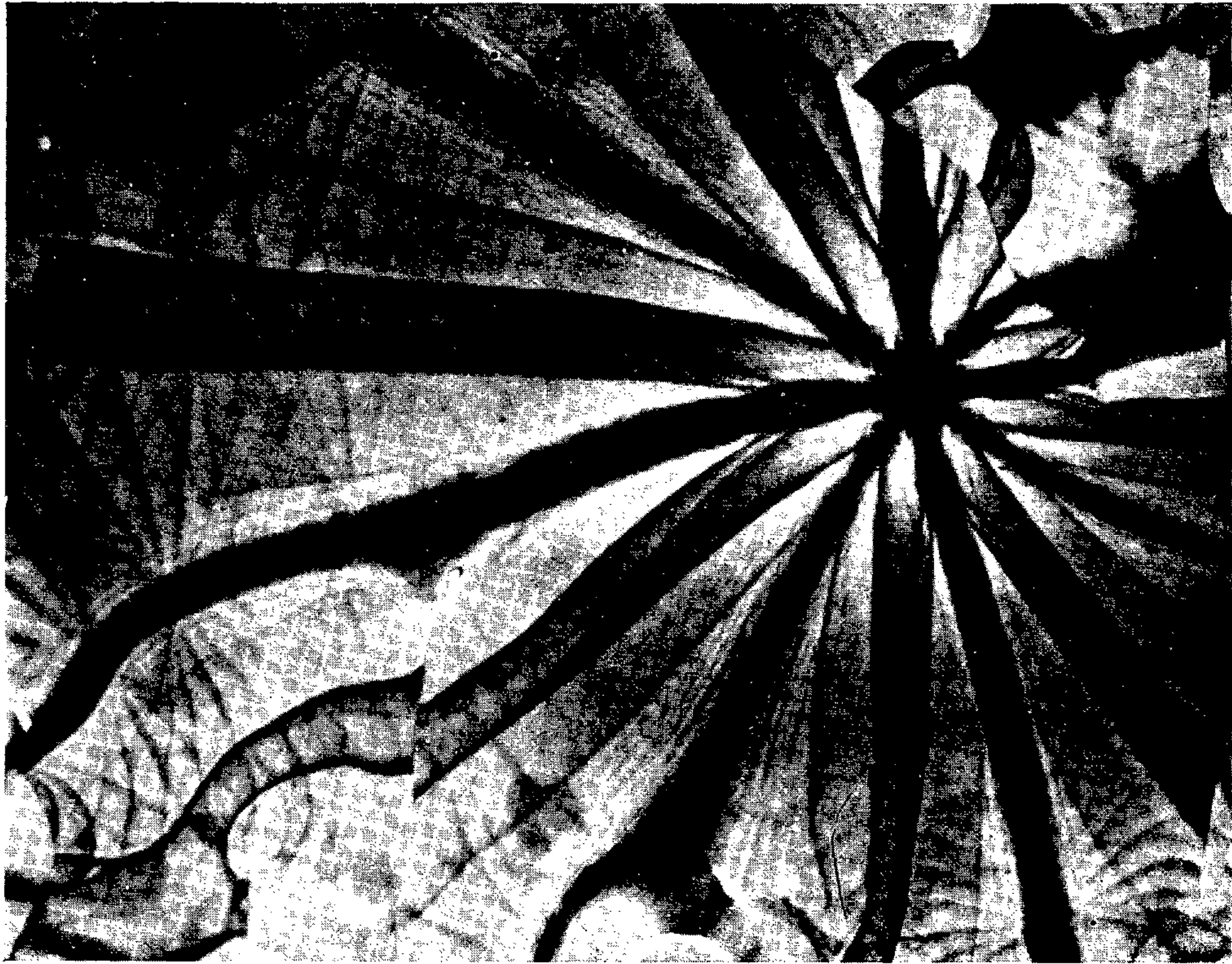


Fig. 5. — Franges dans l'image d'un cristal d'étain d'épaisseur 175 Å.

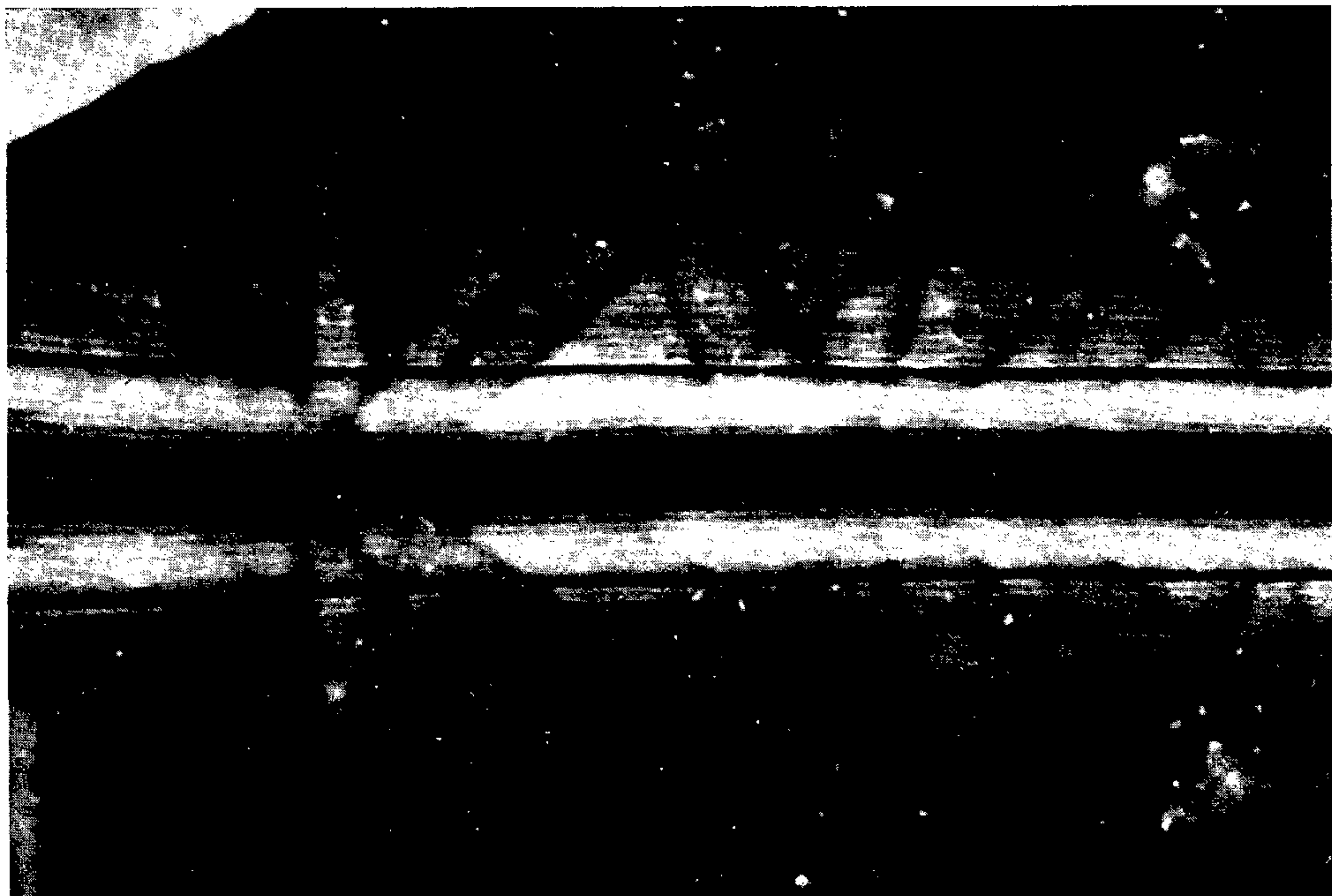


Fig. 6. — Franges dues aux réflexions (200) et $(\bar{2}00)$ et lignes de Kikuchi.

Si le cristal est orienté de telle sorte qu'un axe binaire [010] devienne parallèle au faisceau incident, la figure présente deux axes de symétrie rectangulaires, mais le contraste est moins grand. La tache centrale peut être éteinte dans les mêmes conditions.

Nous avons obtenu des phénomènes analogues avec d'autres cristaux métalliques notamment l'argent et le bismuth.

IMAGES DE CRISTAUX COURBES. — Les conditions dans lesquelles nous avons préparé des cristaux d'étain plus minces que les précédents (de 150 à 600 Å d'épaisseur) nous ont permis d'obtenir leur déformation en calotte sphérique ayant jusqu'à 30° d'ouverture.

Dans les images de ces cristaux il apparaît une figure complexe présentant un centre de symétrie et formée par divers systèmes de franges.

Nous allons montrer que la répartition géométrique de ces franges est identique à celle des lignes et des bandes de Kikuchi.

1. *Cas des plans réticulaires formant un angle α avec un rayon de la sphère.* — Nous supposons le cristal éclairé en rayons parallèles.

Il y aura réflexion de Bragg aux points où les normales à la surface du cristal formeront avec le faisceau incident les angles β_1 et β_2 tels que $\beta_1 + \theta = \alpha$ et $\beta_2 - \theta = \alpha$, θ étant l'angle de Bragg correspondant. Comme l'objectif du microscope comporte un diaphragme qui limite l'ouverture angulaire des faisceaux émergents, les rayons réfléchis sont généralement arrêtés par ce dernier. Seules les extinctions sont présentes dans l'image.

Pour une famille de plans de distance réticulaire d, on observera deux franges d'extinction dont les distances au sommet de la calotte mesurées le long des arcs seront : $s_1 = \mathrm{R}\,(\alpha - n\lambda/2d)$ et $s_2 = \mathrm{R}\,(\alpha + n\lambda/2d)$. Leurs positions correspondent donc respectivement à la ligne sombre et à la ligne brillante de Kikuchi obtenues dans un diffractographe de longueur $\mathrm{L} = \gamma\mathrm{R}$, si γ est le grandissement de l'image. *La finesse de ces franges d'extinction dépend de l'ouverture du faisceau.* Les figures 5 et 6 de la planche II montrent de telles lignes dans l'image d'un cristal d'étain dont l'axe [001] est parallèle au faisceau, et le rayon de courbure de 12 μ.

2. *Cas des plans réticulaires normaux à la surface de la sphère.* — Dans des cristaux minces ils donneront une frange d'extinction pour les distances successives : $s_1 = \mathrm{R}\theta = \mathrm{R}\lambda/2d, \ \ldots, \ s_n = ns_1 = n\mathrm{R}\lambda/2d$. L'ensemble de ces franges pour toutes les directions de plans normaux à la surface donne les figures à centre de symétrie étudiées par E. Pernoux (1).

Mais lorsque l'épaisseur du cristal dépasse 150 Å environ, il apparaît un effet d'absorption anomale semblable à l'effet Borrmann observé avec les rayons X : Deux réflexions symétriques donnent naissance à un système de franges présentant deux maximums décalés par rapport à la position des deux franges de Bragg. Le profil de ce système de franges et notamment le décalage du maximum dépend de l'absorption, donc

de l'épaisseur traversée et de la famille de plans réflecteurs ([2]). Dans le cas de l'étain, les franges dues aux réflexions (200) et $(\bar{2}00)$ ou (020) et $(0\bar{2}0)$ sont fines et serrées (*pl.* II, *fig.* 6); les plans diagonaux (220) donnent des franges moins nombreuses et beaucoup plus denses. L'aspect de la zone centrale de la figure observée résulte de ces phénomènes; *l'influence de l'ouverture du faisceau sur sa netteté est peu marquée.* Ses dimensions sont proportionnelles à λ comme nous l'avons vérifié, pour 50, 75 et 100 kV.

Pour une épaisseur voisine de 500 Å, la figure ainsi formée dans l'image de cristaux sphériques est rigoureusement identique à celle obtenue en diffraction sur des cristaux plans de 1000 Å (*pl.* I, *fig.* 2).

L'influence de l'épaisseur du cristal sur ces divers systèmes de franges et par suite sur l'aspect de ces images est montrée sur les figures 3 (350 Å environ) et 4 (250 Å) de la planche I.

Dans une publication ultérieure nous nous proposons d'exposer de façon plus détaillée le mécanisme de formation de la figure de diffraction décrite au début et qui nous conduit à l'interpréter comme un véritable diagramme d'absorption, ainsi que celui des figures formées par les systèmes de franges dans les cristaux courbés.

([1]) E. Pernoux, *Thèse*, Paris, 1953.

([2]) H. Hashimoto, A. Howie et M. J. Whelan, *Proc. of Conference on Electron Microscopy*, Delft, 1960, p. 207.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Essais de corrélation entre l'altitude des reliefs et les caractères pétrographiques des roches dans les socles de l'Écosse du Nord.* Note (*) de M. **Alain Godard**, transmise par M. Jacques Bourcart.

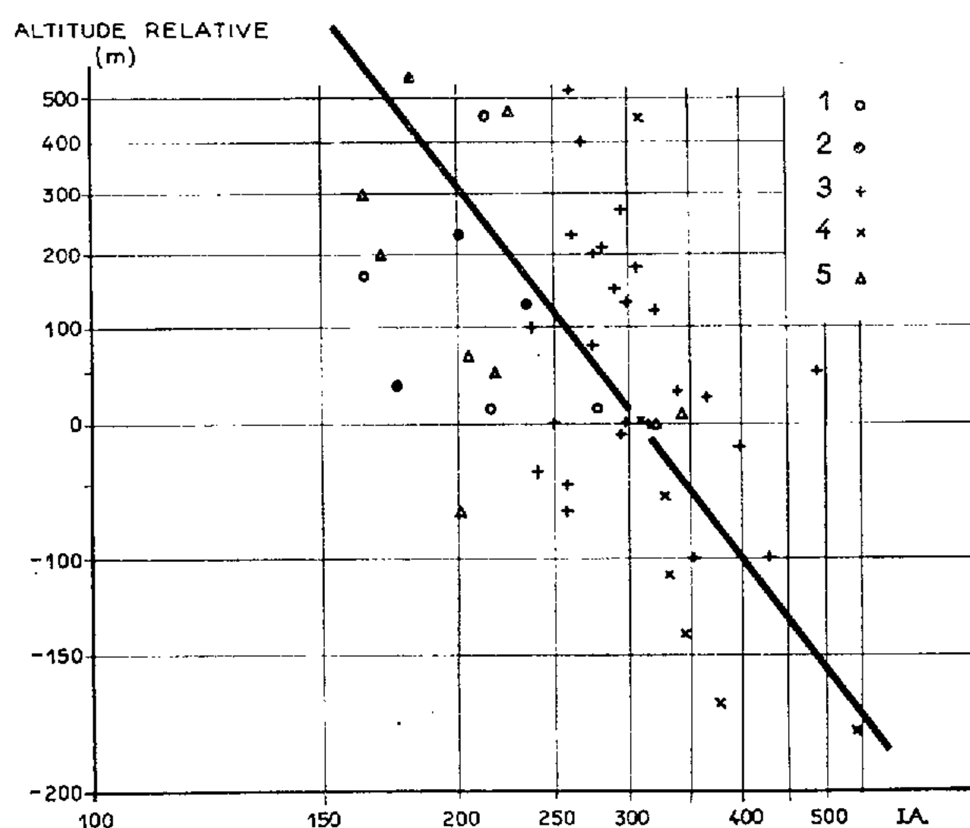
Les socles de la partie septentrionale de l'Écosse et des Hébrides externes offrent une gamme étendue de roches cristallines dont les affleurements se traduisent souvent avec fidélité dans la topographie. Cette étroite dépendance de la morphologie vis-à-vis de la lithologie pose nécessairement le problème de l'échelle de résistance des roches. Afin de mettre en lumière les facteurs qui conditionnent cette résistance, nous avons recherché s'il existait une corrélation entre l'altitude des reliefs et quelques caractères physiques et minéralogiques des roches qui les composent.

Méthodes. — La notion d'altitude relative est la seule à présenter quelque intérêt. Elle offre l'avantage de fournir une expression chiffrée simple de l'importance du relief. Pour les environs immédiats de chacun des points de prélèvement des échantillons, elle a été calculée par référence à l'altitude d'un bas plateau d'érosion (Pliocène ?) présent à peu près partout en Écosse du Nord. Elle peut donc en certains cas — cuvettes évasées situées en contrebas du niveau d'aplanissement par exemple — avoir des valeurs négatives. Tous les échantillons ont été choisis en surface ou à faible profondeur, mais uniquement dans des roches d'apparence saine. La porosité ouverte a été mesurée suivant une méthode simple d'immersion dans l'eau, mise au point il y a quelque temps (1).

Plus délicate était la détermination quantitative des minéraux. Nous nous sommes d'abord contentés d'une simple évaluation sur lames minces, mais si cet examen peut donner une idée de la composition minéralogique, il ne fournit que des renseignements approximatifs difficilement chiffrables. Les erreurs peuvent atteindre 20 % et même davantage, ce qui rend illusoire toute tentative d'utilisation des valeurs obtenues. La seule méthode précise repose sur l'analyse modale au compteur de points avec platine intégratrice. Malheureusement, elle est longue et n'a pu être appliquée qu'à un seul groupe pétrographique pour lequel nous disposions d'ailleurs de nombreux échantillons variés : les granites et roches voisines (2). Toutes les roches de « contamination », micaschistes granitisés, etc., ont été éliminées. Bien entendu, suivant la taille et donc le nombre des minéraux par unité de surface, il était indispensable de modifier le nombre de plaques minces. L'indice de Chayes (nombre de grains de minéraux majeurs comptés sur une traversée de 40 mm) et l'hétérogénéité de la roche ont servi de guides en la matière. A l'exception des échantillons très homogènes et à grain fin pour lesquels l'examen d'une seule lame mince suffisait, les résultats expriment donc les moyennes de plusieurs analyses, de 2 à 7 suivant les cas.

Malgré toutes ces précautions, nous sommes pleinement conscient du fait qu'une part d'arbitraire subsiste, non seulement dans le choix des altitudes relatives mais surtout dans l'échantillonage des plaques minces plus ou moins représentatif de l'affleurement.

Résultats. — Pourtant les nuages de points qui s'étirent sur les graphiques ne se disposent pas au hasard et reflètent bien l'existence d'une corrélation entre l'altitude relative des reliefs et plusieurs facteurs lithologiques. En prenant des axes de coordonnées logarithmiques, on peut même en certains cas, tracer assez aisément des droites de corrélation.



I. A., indice d'altérabilité; 1, granito-gneiss; 2, gneiss œillés; 3, granites anciens du Centre-Nord; 4, granites anciens du Sud-Ouest; 5, granites tertiaires.

Facteurs physiques. — La grosseur du grain ne semble pas être un facteur déterminant. Tout au plus, peut-on constater que les roches des plus hauts reliefs sont à grain moyen, alors que les roches à grain grossier sensibles à la désagrégation et celles qui ont un grain fin, sujettes plutôt à l'altération, donnent naissance à des topographies médiocres. Apparemment, les valeurs intermédiaires sont ici un facteur de résistance et non de faiblesse, contrairement à ce qu'a constaté G. Rougerie en Côte d'Ivoire ([3]).

La porosité ne semble pas non plus dans l'ensemble jouer de rôle de premier plan. Mais si, dans une région, on se limite à un groupe pétrographique bien défini, d'indiscutables corrélations avec l'altitude peuvent apparaître. C'est ce qu'on observe par exemple pour les granites et syénites quartzifères de la partie centre-nord de l'Écosse septentrionale. Fait surprenant : tout se passe comme si les roches étaient d'autant plus en saillie qu'elles sont plus poreuses. S'agit-il de la cause ou de l'effet ? C'est bien difficile à dire. En tout cas, une telle échelle de résistance ne

peut guère se concevoir dans un système d'érosion où le gel aurait une grande part.

La composition minéralogique. — Elle joue en général un rôle bien plus substantiel que les facteurs purement physiques, si l'on en juge d'après les corrélations graphiques. C'est dire toute l'importance des processus de décomposition physicochimique dans l'élaboration des formes.

Une assez bonne corrélation inverse existe entre l'altitude relative et la quantité de biotite contenue dans les granites et roches granitoïdes, du moins si l'on se limite à des roches ayant une teneur d'au moins 0,4 %. Ainsi se confirme le rôle du mica noir dans l'altérabilité des roches que déjà plusieurs auteurs ont souligné, notamment P. Birot, G. Pedro, etc. ([4]).

En ce qui concerne la teneur en quartz, à l'exception des diorites et syénites quartzifères, le groupement est assez convenable et la corrélation graphique — de sens direct cette fois — nette, surtout pour les granites du Sud-Ouest de l'Écosse septentrionale (Morvern et Ross of Mull).

Néanmoins la quantité d'un minéral pris isolément ne peut être qu'un facteur partiel; aussi avons-nous essayé de tenir compte de la totalité des minéraux principaux en appliquant au pourcentage de chacun d'eux un coefficient variable suivant la place qu'il occupe habituellement dans l'échelle de résistance. Voici les coefficients qui ont été choisis pour chacun des minéraux habituels :

Quartz	1	Plagioclases	4
Muscovite	2	Biotite	8
Orthoclases	2	Amphiboles et pyroxènes	9

La somme des pourcentages pondérés représentée sur l'axe des abscisses de la figure devant être d'autant plus élevée que la roche est plus altérable, nous pourrions l'appeler « indice d'altérabilité ».

Malgré une assez grande diversité de roches, il est difficile de nier l'existence d'une corrélation liant l'altitude relative à l'ensemble de la composition minéralogique. Comme cette dernière, malgré son caractère primordial, n'est pas le seul facteur à rentrer en ligne de compte, il est normal que le groupement des points reste lâche, d'autant que le calcul des altitudes relatives, le choix des roches à prélever, l'échantillonnage des plaques minces peuvent être sujet à discussion. En outre, l'indice d'altérabilité utilisé ici n'est que provisoire et demanderait dans l'avenir à être amélioré en apportant des nuances aux coefficients qui expriment les différences de fragilité des minéraux ([5]).

(*) Séance du 18 juin 1962.
([1]) C. R. P. G., H. DE LA ROCHE, A. GODARD et P. MARCHAL, *Rev. Géogr. Est*, 1, 1961.
([2]) Toutes les analyses modales ont été effectuées par les soins du C. R. P. G. de Nancy.
([3]) G. ROUGERIE, *Le façonnement actuel des modelés en Côte d'Ivoire forestière*, I. F. A. N., Dakar, 1960, p. 131.
([4]) P. BIROT, *Bull. A. G. F.*, 1951; G. PEDRO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 993.
([5]) M. A. Cailleux nous a conseillé et critiqué.

(*Institut de Géographie de l'Université de Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude cristallographique des illites, dans les séries éocènes du Bordelais.* Note de MM. **André Klingebiel** et **Claude Latouche**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'intensité des raies de diffraction X, relatives aux plans 001 traduit leur composition chimique qui apparaît liée au faciès géochimique des dépôts. La considération de la nature des illites, interprétée dans le cadre des séquences lithologiques, permet de préciser les limites de certaines unités lithostratigraphiques.

La détermination cristallographique aux rayons X des variations de composition des illites apporte des précisions intéressantes sur l'évolution du matériel argileux dans les sédiments paléogènes de la bordure Nord de l'Aquitaine. Les intensités relatives des raies correspondant aux plans (001), (002) et (003) des illites varient d'un échantillon à l'autre et l'on obtient pour le rapport A = Intensité de la raie (001)/Intensité de la raie (002) des valeurs très différentes, généralement comprises entre 0,9 et 15. Grim [1] a tenté de lier les variations d'intensité des raies (001) à la composition chimique de ces minéraux. Pour les *micas dioctaédriques*, il distingue deux pôles de variations : 1° *le type alumineux pur :* où I (001) et I (002) sont du même ordre de grandeur. En ce cas la valeur de A est voisine de 1 ; 2° *le type ferrifère pur :* où I (002) est très faible ou nul. En ce cas, A tend vers l'infini. Entre ces deux pôles, on note tous les intermédiaires et pratiquement A varie entre zéro et l'infini.

Nous pouvons admettre que la majorité des minéraux micacés étudiés a une structure dioctaédrique, et qu'à des valeurs faibles de A correspond une prédominance des illites alumineuses, alors que des valeurs fortes de ce rapport traduisent l'abondance d'illites ferrifères. Toutefois, ce critère cristallographique n'est pas rigoureux et appelle un contrôle chimique de la teneur des illites en fer et aluminium. Vérification difficile, car les argiles des formations paléogènes d'Aquitaine sont des mélanges en proportions variables de plusieurs minéraux argileux.

Nous avons étudié la nature des minéraux illitiques provenant de sédiments d'âge et de faciès variés, dont les conditions de dépôt sont par ailleurs assez bien connues. Dans tous les cas, la répartition et la genèse des illites « alumineuses » ou « ferrifères » ne peuvent être interprétées que si l'on tient compte de la dynamique des éléments alcalins [2] d'une part, et du cadre paléogéographique d'autre part.

Les « illites alumineuses » ($A < 2$), dont la teneur en potassium est relativement élevée, se rencontrent dans les marnes et calcaires marins déposés dans des milieux à pH un peu supérieur à 7 et dans des argiles de décalcification qui se sont accumulées sur place sans avoir été dégradées, lors du lessivage superficiel des calcaires dont elles sont issues.

Les « illites ferrifères », encore appelées « illites hydratées » [3] ou « micas ouverts », pauvres en potassium [4] ($A > 3$) proviennent toujours de

terrains dépourvus de carbonates ou intensément lessivés. Elles semblent également caractériser les milieux de dépôts lagunaires à pH faible, où les alcalins sont précipités à l'état de sulfates.

La glauconite présente une composition chimique analogue à ces dernières ([5]) et se caractérise par l'absence de raie (002) ([6]).

Dans des coupes de forages bien échantillonnées et intéressant la quasi-totalité de la série paléogène, en Bordelais, la courbe lithologique qui en schématise l'analyse séquentielle et la courbe des variations verticales du rapport A, témoignent de variations concomittantes. Il semble bien que la considération de la nature des illites peut apporter d'utiles informations sur l'histoire géochimique de la région étudiée et permettre ainsi de préciser certaines limites lithostratigraphiques, au sein des diverses étapes des cycles et séquences sédimentaires.

A la base de la série, au sein des argiles kaoliniques rubéfiées qui recouvrent le Crétacé altéré, se rencontrent de petites quantités d'illites peu ferrifères à la base, très ferrifères au sommet, en relation avec un lessivage plus intense des couches superficielles.

Durant tout l'Éocène inférieur s'instaure dans le synclinal de Bordeaux un régime marin littoral où se déposent des illites essentiellement alumineuses. Toutes les autres caractéristiques sédimentologiques des dépôts suggèrent une période biostasique. Vers la fin de l'Éocène inférieur, la tendance régressive se marque par des dépôts légèrement sableux, la disparition des Nummulites à l'état détritique, et surtout par une forte augmentation des oxydes de fer. On constate alors le dépôt d'illites plus ferrifères.

Dans les séquences sableuses qui marquent le début de l'Éocène moyen, se rencontre un mélange d'illites « alumineuses » et « ferrifères ». Une grande variabilité des illites correspond à l'abondance et à l'irrégularité des apports détritiques qui semblent être la conséquence d'une rhexistasie et d'une accentuation des mouvements du fond du synclinal bordelais. Au sein des formations calcaires déposées pendant le Lutétien, on peut distinguer à la base, des calcaires faiblement dolomitiques à illites alumineuses dominantes et, au sommet, des calcaires zoogènes à illites ferrifères. L'ébauche de régression qui marque la fin de cette période, provoque le dépôt d'illites plus abondantes et plus ferrifères.

L'Éocène supérieur se caractérise par deux types de dépôts :

le « calcaire de Blaye » à la base; au début de cette première séquence se déposent des illites plutôt alumineuses, devenant progressivement « ferrifères » au sommet;

un ensemble de marnes détritiques et légèrement dolomitiques correspondant à la persistance d'un régime lagunaire où alternent sporadiquement les influences marines, lacustres ou saumâtres. Les variations de composition des illites reflètent assez fidèlement les modifications géochimiques du milieu; on y retrouve le type alumineux dans les milieux

alcalins et le type ferrifère dans les vases d'émersion à évaporites, souvent très riches en matières organiques.

La nature des illites déposées dépend donc à la fois du faciès et de l'évolution géochimique du cadre paléogéographique du bassin. L'étude de leurs variations peut servir à préciser certaines limites lithostratigraphiques.

Par exemple, dans le Bordelais, la faune ne permet pas de définir avec certitude la limite Éocène supérieur-Oligocène. Il apparaît que dans les marnes attribuées à la fin de l'Éocène supérieur, se rencontrent des illites alumineuses, alors que dans les marnes dites « sannoisiennes » les illites présentent toujours le type ferrifère.

Compte tenu de ce que nous avons observé dans les séries éocènes, le passage d'une sédimentation de type « alumineux » à une sédimentation à illites « ferrifères », non seulement soulignerait un changement de faciès susceptible d'expliquer une légère modification de la faune, mais encore individualiserait une nouvelle séquence précédant la transgression d'âge stampien, à la base de laquelle se rencontrent à nouveau des illites « alumineuses ». Du point de vue sédimentologique, nous serions ainsi amenés à considérer que les marnes « sannoisiennes » ne représenteraient en fait que la partie terminale du cycle éocène, ou, au contraire, que la première séquence du cycle oligocène engloberait des formations habituellement attribuées à l'Éocène supérieur.

Les faits évoqués ici sont encore trop fragmentaires pour que nous puissions énoncer des principes d'interprétation séquentielle et stratigraphique des matériaux argileux. Cependant, il nous a paru intéressant de donner un bref aperçu des premières conclusions auxquelles nous ont amené des méthodes d'analyse sédimentologique indépendantes, mais complémentaires, concourant à une meilleure interprétation lithostratigraphique des séries paléogènes d'Aquitaine.

(1) R. E. GRIM, *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill, Publishing Company Ltd, London, 1953, p. 95 à 97 et 372.

(2) S. M. KATCHENKOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 134, n° 3, 1960, p. 680-683.

(3) G. KULBICKI, *Sciences de la Terre*, 4, n°s 1-2, 1956, p. 5-101.

(4) J. J. FRANC DE FERRIÈRE, R. BLANCHET, G. MILLOT et CAMEZ, *Annales Agronomiques*, 2, 1960, p. 163-175.

(5) I. VALETON, *Sonderabdruck aus Mitteilungen aus dem Geologischen Staatsinstitut in Hamburg*, Heft 27, 1958, p. 88-131, Hamburg (p. 115 à 119).

(6) J. F. BURST, *Amer. Ass. of Petroleum Geologists*, 42, n° 2, 1958, p. 310.

(Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la répartition en profondeur du benzo-3.4 pyrènes dans une carotte de la baie de Villefranche-sur-Mer.* Note (*) de M[lle] **Claude Lalou**, M. **Lucien Mallet** et M[me] **Marguerite Héros**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons attiré l'attention sur la présence de benzo-3.4 pyrène dans quelques échantillons de sédiments marins, et plus particulièrement dans les sédiments de la baie de Villefranche-sur-Mer. La répartition en surface dans cette baie montrait une accumulation de ces produits nocifs dans la vase noire du fond de la baie (150 μg pour 100 g de vase sèche), alors que les vases beiges du centre de la baie n'en contenaient que 40 μg pour 100 g de vase sèche.

La cuvette de vase noire de la baie nous semblant une zone spécialement intéressante pour cette étude, nous avons cherché à déterminer la répartition en profondeur de ces hydrocarbures. Les échantillons étudiés ont été prélevés sur des carottes du fond de la baie de Villefranche aux profondeurs suivantes : 0 à 3 cm, 3 à 8 cm, 8 à 13 cm, etc. jusqu'à 63 cm, puis un échantillon a été prélevé à 100 cm et un autre à 200 cm.

Les extractions à l'éther de pétrole purifié ont été effectuées à la Station Océanographique de Villefranche, et les liquides d'extraction ont été soumis à des déterminations semi-quantitatives par l'étude de leur spectre de fluorescence au Laboratoire Municipal de Paris.

Les résultats ont été les suivants :

N° 1, vase comprise entre	0 et	3 cm	....	180	μg pour 100 g
2 » » »	3 »	8 »	....	360	»
3 » » »	8 »	13 »	....	500	»
4 » » »	13 »	18 »	....	250	»
5 » » »	18 »	23 »	....	250	»
6 » » »	23 »	28 »	....	220	»
7 » » »	28 »	33 »	....	190	»
8 » » »	33 »	38 »	....	73	»
9 » » »	38 »	43 »	....	73	»
10 » » »	43 »	48 »	....	40	»
11 » » »	48 »	53 »	....	42	»
12 » » »	53 »	58 »	....	31	»
13 » » »	58 »	63 »	....	37	»
14, vase prélevée à	100 cm		....	2,6	»
15 » »	200 »		....	1,6	»

On obtient donc une concentration maximale très élevée dans la zone comprise entre 8 et 13 cm, et des concentrations supérieures à celle de

la surface jusqu'à 33 cm de profondeur, suivies d'une chute brusque, mais les benzopyrènes sont encore présents à 2 m de profondeur.

D'après les mesures de vitesse de sédimentation effectuées par G. Delibrias, M. T. Perquis et J. Ros (2) par le dosage du ^{14}C, la vase noire s'accumulerait dans la cuvette du fond de la baie de Villefranche à raison de 1 m en 275 ans. Mais comme le font remarquer les auteurs, ces mesures sont sujettes à caution dans les couches superficielles du fait même de la polution par les déchets de combustibles minéraux des bateaux.

Si toutefois nous conservions ces valeurs, cela nous amènerait à envisager que la couche située à 48 cm et contenant encore 40 μg de benzo-3.4 pyrène serait sédimentée depuis 130 ans, ce qui semble incompatible avec la date, beaucoup plus récente de la motorisation intensive des navires qui semble être la principale responsable des pollutions en mer dans les zones non industrielles comme c'est le cas de la côte d'Azur.

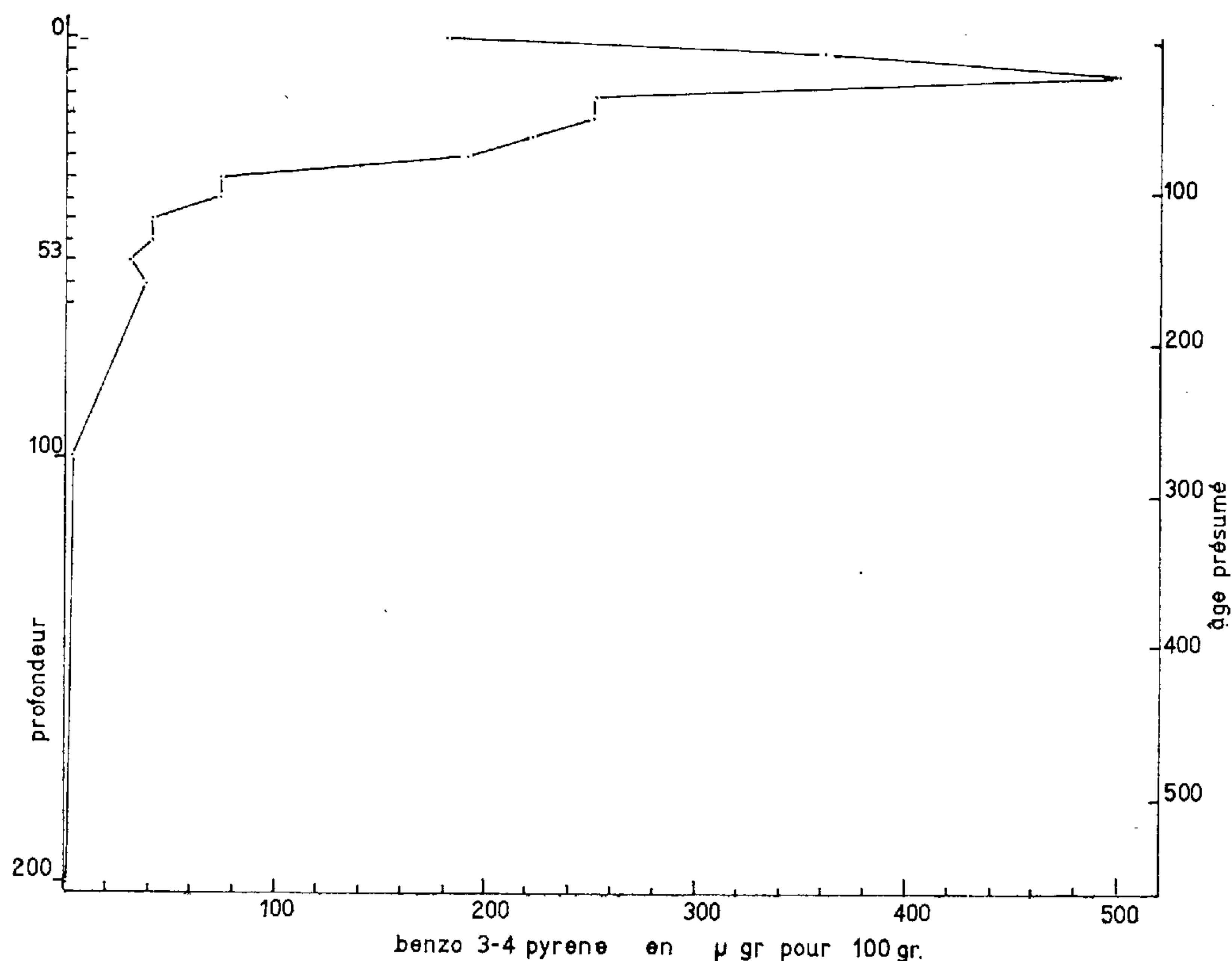


Fig. 1.

Il reste de toute façon à expliquer l'extraordinaire concentration de ces substances jusqu'à environ 30 cm. Elle peut être due, étant donné la grande activité organique de cette vase à un entraînement de ces substances par les mollusques ou les vers fouisseurs qui peuvent avoir concentré

les produits dans leurs organes. Elle peut aussi être due à tout autre phénomène de migration bactérienne ou physicochimique. Dans deux Notes [(3), (4)], L. Mallet et M. Heros indiquent la possibilité de l'existence de microorganismes ayant une affinité spéciale pour le benzopyrène, et pouvant par conséquent jouer, dans certaines conditions le rôle de vecteur de ces produits.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1962, p. 640.

(2) *Colloque national du C. N. R. S.*, 1962.

(3) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 587.

(4) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 958.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouvelle technique de ballons stratosphériques et étude directe de l'origine de la scintillation des étoiles.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Un nouveau dispositif de ballons sondes groupés en chapelets a été mis au point; il permet d'élever entre 25 000 et 30 000 m des équipements de plusieurs centaines de kilogrammes. Les vols ont révélé des zones de transitions brusques entre courants atmosphériques à des températures différentes qui expliquent complètement l'effet de la scintillation des étoiles.

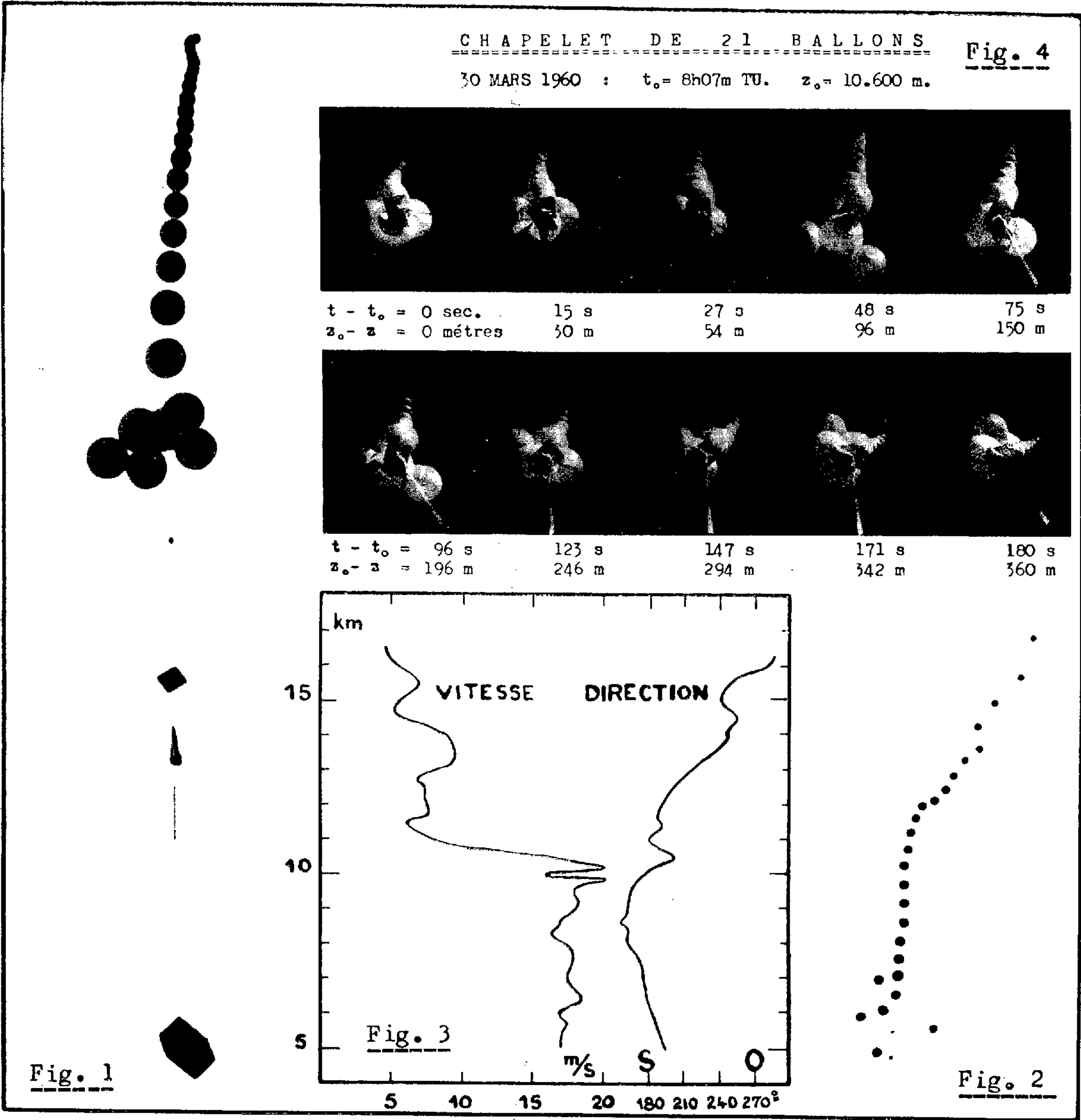
Nouveau dispositif aérostatique pour grandes altitudes. — J'ai déjà résumé quelques-uns des résultats recueillis lors de deux vols en ballon dans la stratosphère [(1), (2)]. Le premier lâcher fut effectué sans pilote le 20 novembre 1958 avec 140 kg d'instruments. La seconde ascension fut pilotée par moi-même dans la nuit du 22 au 23 avril 1959 entre 13 650 et 13 200 m. Les organes porteurs étaient constitués par l'association de multiples ballons sondes dilatables, en caoutchouc, groupés par grappes de trois le long d'un grand câble vertical.

Ces expériences me permirent ensuite de perfectionner le dispositif aérostatique pour atteindre des altitudes plus élevées. Les ballons sont maintenant traversés diamétralement par le câble porteur et attachés les uns au-dessus des autres à la manière des perles d'un collier (*fig.* 1). Chaque enveloppe est munie dans ce but de deux appendices opposés; le col inférieur retient le ballon sur le câble; la manche supérieure coulisse hermétiquement sur ce câble.

J'avais mis au point ce dispositif à la fin de 1955 et lâché de l'Observatoire de Meudon, le 24 juin 1956, un chapelet de douze ballons qui emmenèrent une nacelle de 45 kg à 25 000 m (2). Il me fallut ensuite attendre jusqu'à la fin de 1959 la possibilité de faire réaliser de gros ballons sondes munis de deux cols.

En 1960 et 1961, j'ai exécuté selon cette technique une série de cinq lâchers groupant progressivement de 5 à 25 ballons de plus en plus gros volumes. Les nacelles instrumentales pesèrent jusqu'à 200 kg. Les derniers vols ont plafonné entre 27 500 et 30 200 m.

Étude des discontinuités brusques dans les courants atmosphériques. — Lorsque, durant la montée, un chapelet de ballons traverse une zone séparant des courants différents, le ballon de tête pénètre le premier dans le nouveau courant; il est sollicité latéralement. Puis, au fur et à mesure que les ballons suivants atteignent la couche supérieure, le câble s'incline progressivement. La figure 2 nous donne l'exemple d'un tel comportement. L'attelage se redresse enfin lorsque tous les ballons ont dépassé la zone de transition. Au cours de la descente, les phénomènes se déroulent en sens inverse.


CHAPELET DE 21 BALLONS
Fig. 4
30 MARS 1960 : t₀= 8h07m TU. z₀= 10.600 m.
t - t₀ = 0 sec. 15 s 27 s 48 s 75 s
z₀- z = 0 métres 30 m 54 m 96 m 150 m
t - t₀ = 96 s 123 s 147 s 171 s 180 s
z₀- z = 196 m 246 m 294 m 342 m 360 m
km
15
10
5
VITESSE
DIRECTION
Fig. 3
m/s
S
O
5 10 15 20 180 210 240 270°
Fig. 1
Fig. 2

Nous savions déjà, en particulier grâce aux études en France de G.-D. Barbé ([3]), que les transitions peuvent être très brusques entre des courants différents. Pour étudier ce phénomène, nous plaçons dans la nacelle une caméra cinématographique pointant vers le zénith. Lorsque la grappe se tient parfaitement verticale, tous les ballons se profilent les uns derrière les autres. Un déplacement latéral du câble, même très faible, se manifeste immédiatement; il est considérablement amplifié par la perspective. Nos caméras automatiques synchronisées électriquement opéraient à la cadence d'une image par seconde. J'ai déjà publié ([2]) quelques vues extraites d'un film obtenu en collaboration avec G.-D. Barbé. La figure 4 donne un nouvel exemple. Un chapelet de 21 ballons mesurant 280 m de hauteur fut lâché de Villacoublay (Seine-et-Oise) le 30 mars 1960 à 5 h 25 m T. U. (*fig.* 1). Les courbes de la figure 3 donnent la vitesse et la direction des vents en fonction de l'altitude d'après les déplacements de l'engin à la descente, relevés sur les radars de Trappes et de Brétigny. Vers 10 500 m, la vitesse horizontale passa très brusquement de 7 à 20 m/s, puis changea ensuite de direction. Les images reproduites sur la figure 4 montrent l'inclinaison forte et soudaine que prit la grappe des ballons (les enveloppes manquantes ont éclaté à la montée).

Pour $t - t_0 = 147$ s, l'effet de la transition cesse déjà presque complètement et la grappe s'incline dans une autre direction. La baisse d'altitude n'a été que de 294 m, à peine supérieure à la hauteur même de l'attelage. Les formes successives du câble déduites de l'étude des images restent voisines de celles calculées en supposant l'épaisseur de la couche limite négligeable devant la distance qui sépare les ballons.

La transition entre les deux courants est donc *extraordinairement brusque*; elle intéresse une épaisseur d'air de quelques dizaines de mètres seulement. Le gradient de la vitesse du vent dans cette couche de cisaillement semble compris entre 0,2 et 0,4 m/s par mètre de hauteur.

Ces zones de friction sont fréquentes. Au cours des autres lâchers de grappes stratosphériques, j'ai observé des gradients dépassant 0,05 (m/s)m à différentes altitudes et plus spécialement au voisinage de la tropopause. J'ai observé aussi, à l'aide de ballons, la nuit, par vent nul au sol, des courants permanents, pelliculaires et rapides, parfaitement localisés entre 100 et 250 m au-dessus du sol, atteignant 10 m/s (particulièrement à Orléans-Bricy). Les gradients à l'interface inférieur, à 100 m de hauteur, étaient voisins de 0,5 (m/s)m.

Origine de la scintillation des étoiles et de certains troubles limitant la résolution des télescopes astronomiques. — On attribue généralement la scintillation des étoiles à des couches atmosphériques perturbées en altitude. Une partie de l'altération des images stellaires télescopiques proviendrait de la même cause. Nos observations par ballons en donnent la preuve directe.

Les capteurs thermométriques placés dans la nacelle le 30 mars 1960 ont enregistré à 11000 m la valeur —53°C correspondant au courant supérieur. Cette température est descendue à —58°C lorsque la nacelle a pénétré dans le courant inférieur. Sous la pression 240 mb, les indices de réfraction $(n-1)$ de l'air étaient donc respectivement 77.10^{-6} et 79.10^{-6} et leur différence valait $\Delta M = 2.10^{-6}$. Le fort gradient de vitesse engendre des remous au niveau de la transition avec ondulations de toutes amplitudes. Deux rayons lumineux voisins traversent le dioptre turbulent après des parcours constamment variables; des inégalités de trajets de 6 cm seulement donnent des différences de marche $\Delta n.e$ supérieures à $\lambda/4$ et suffisent à altérer l'image de diffraction d'une étoile.

Des inclinaisons du dioptre supposé franc de 5° produisent des déviations du rayon lumineux de 10′; la construction de Huygens montre que la propagation à grande distance les étouffe complètement. Mais les très faibles ondulations seulement, par exemple de pente 20″ et longueur d'onde 1 m, font diverger la lumière ou la font converger à plus de 10 000 m, c'est-à-dire au-delà du sol; ces faibles inclinaisons restent imparfaitement détruites par la propagation jusqu'à une distance inférieure à leur point de convergence et ce sont elles qui produisent l'effet de la scintillation.

Voici deux autres preuves directes :

— Le 30 mai 1954, j'étais en ballon de nuit à 7 000 m. Je fus surpris, à cette grande altitude, d'observer une très forte scintillation. J'étais entraîné par un courant rapide de 100 km/h. Les sondages montrèrent ensuite que ce courant cessait à 11 000 m avec brusque transition. L'altitude du ballon, rapprochant de la couche, augmentait plutôt l'effet de la scintillation.

— La nuit du 22 au 23 avril 1959 après que le ballon eut traversé deux fortes zones de friction à 12 000 et 10 000 m, j'observais à 13 200 m les étoiles complètement dépourvues de scintillation jusqu'à l'horizon. Les étoiles, au sol, scintillaient notablement comme je le vérifiais après l'atterrissage.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2602.

(2) *L'Astronomie*, décembre 1959, p. 467.

(3) G.-D. BARBÉ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3266, et *J. scient. Météo.*, 38, 1958, p. 47.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

MYCOLOGIE. — *Action de la méthionine, de la griséofulvine et de l'histidine sur la morphologie du mycélium d'*Achlya bisexualis *Coker C. B. S.* ♀. Note (*) de M. **Jean-Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

En présence de sulfate d'ammonium et de méthionine ou de méthionine seule, le mycélium de l'*Achlya bisexualis* souche C. B. S. ♀ se développe parfaitement sans produire de ramification. La griséofulvine et l'histidine rétablissent le pouvoir de ramification, mais leur mode d'action est différent.

Des boutures de sommets mycéliens de l'*Achlya bisexualis* Coker souche C. B. S. ♀, cultivées à la température constante de 23°, en cellule de Van Tieghem, à pH 7,0, sur milieu de Machlis [1], engendrent un thalle dont les filaments principaux mesurent en épaisseur $23{,}5 \pm 4{,}2\ \mu$ et portent de nombreuses ramifications beaucoup plus fines ($7{,}9 \pm 2{,}1\ \mu$), qui ne sont soumises à aucune dominance apicale. En remplaçant l'extrait de levure du milieu de culture de Machlis par du sulfate d'ammonium et de la méthionine, la morphologie générale du Champignon est profondément modifiée : le diamètre de l'axe est fortement diminué ($17{,}5 \pm 3{,}4\ \mu$ au lieu de $23{,}5 \pm 4{,}2\ \mu$), mais surtout les ramifications latérales sont très rares : en moyenne 1 tous les 12,8 mm contre 1 tous les 0,15 mm sur les témoins. La méthionine employée seule a un résultat analogue : la vitesse de croissance reste toutefois normale. Contrairement à ce que nous avions obtenu sur le *Rhizoctonia solani* Kuhn [2], nous n'avons ici aucune ébauche latérale même très inhibée. Ces résultats peuvent être interprétés comme une dominance apicale idéale, puisque l'arrêt de croissance d'un apex, naturel ou provoqué, est suivi presque immédiatement d'une néoformation qui prend le relais, créant ainsi un sympode.

Nous nous sommes alors efforcé de lutter contre cette dominance apicale à l'aide de quelques substances chimiques :

a. puisque la griséofulvine favorise la ramification de certains champignons [3] sans pénétrer à l'intérieur des cellules [4], nous avons ajouté cet antifongique au milieu de culture contenant de la méthionine. A la concentration de 10 mg/l, la griséofulvine a permis aux axes latéraux de se développer et a rétabli également l'épaisseur normale des filaments mycéliens principaux. Son effet est quantitatif, puisque les espaces dénudés sont d'autant plus courts que la concentration en griséofulvine approche d'un optimum (tableau I). La faible solubilité de cet antibiotique dans le milieu de culture explique que les doses plus fortes ont apparemment un effet moins net. Mais la griséofulvine n'est active qu'aux concentrations qui inhibent la croissance générale du champignon (aucune action au-dessous de 10 mg/l);

b. désirant savoir si la réapparition des rameaux latéraux est toujours liée à une vitesse d'allongement faible, nous avons essayé d'annuler l'effet

de la méthionine par divers acides aminés incapables de ralentir le développement des cultures. Nous avons réussi, en utilisant l'histidine à la concentration de 500 mg/l. Les rameaux latéraux réapparaissent d'une manière satisfaisante (tableau I) et la croissance est aussi rapide que sur les témoins.

Action comparée de la griséofulvine et de l'histidine sur la densité des ramifications du mycélium d'Achlya bisexualis *Coker souche C. B. S. ♀ cultivé sur milieu à la méthionine.*

Milieux de culture.	Longueur moyenne des espaces nus (mm).
Méthionine + $SO_4(NH_4)_2$	12,8
» seule	4,0
» + $SO_4(NH_4)_2$ + griséofulvine 10 mg/l	4,0
» + » + » 20 »	0,7
» + » + » 50 »	0,3
» + histidine 500 mg/l	0,8
Témoin milieu de Machlis	0,15

On peut donc conclure que :

1° dans le mycélium jeune des champignons, ramifications et vitesse d'allongement des axes ne sont pas liées aussi intimement que chez les plantes supérieures ([5]). Nous avions noté qu'une dominance apicale plus intense s'obtient sans modifier la croissance des filaments mycéliens principaux ([2]), nous prouvons ici que la méthionine supprime la formation des ébauches latérales dans les mêmes conditions;

2° la morphologie des thalles est cependant contrôlée par des équilibres chimiques comme celle des plantes supérieures. La griséofulvine et l'histidine peuvent être considérées comme des antagonistes de la dominance apicale. Mais leur mode d'action est différent : l'efficacité de l'antibiotique est liée à son pouvoir inhibiteur, l'acide aminé s'oppose beaucoup plus directement à la méthionine puisqu'il ne ralentit pas le développement des axes principaux.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) L. Machlis, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 450-460.
(2) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1137.
(3) P. W. Brian, *Ann. Bot.*, 49, 1949, p. 59-77.
(4) M. T. J. Abbot et J. F. Grove, *Exptl. Cell. res.*, 17, 1959, p. 105-113.
(5) P. Champagnat, *Enc. of Pl. Physiol.*, 15 (sous presse).

(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogenèse de la pousse aérienne chez le* Poterium sanguisorba *L.* Note (*) de Mme **Renée Phelouzat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Durant toute l'ontogenèse d'une pousse aérienne du *Poterium sanguisorba* L., l'anneau initial reste le méristème organogène. Son activité de régénération est régulière et constante pendant la phase végétative; elle s'abaisse progressivement au cours de la formation de l'inflorescence terminale. L'anneau initial cesse alors de fonctionner par défaut de régénération. Les fleurs sont hermaphrodites à la base de l'épi et femelles au sommet.

Le *Poterium sanguisorba* L. possède un rhizome sympodial, ramifié. La phase végétative que traverse une pousse aérienne, annuelle, comprend une phase en « rosette partielle » et une phase d'élongation. Il se forme ensuite une inflorescence terminale portant de 20 à 40 fleurs groupées au sommet d'une longue hampe florifère.

L. et A. Bravais ([1]) considèrent que l'inflorescence de la Pimprenelle est une « cyme spiciforme, contractée, descendante ». J.-B. Payer ([2]), au contraire, dit qu'elle est un « épi ».

Les observations qui vont être décrites permettent d'affirmer qu'il s'agit, en effet, d'*un épi contracté sans fleur terminale.*

1. Ontogenèse d'une pousse aérienne. — A. *Phase végétative.* — Dans la phase en rosette (*fig.* 1) comme dans la phase d'élongation (*fig.* 2), le point végétatif ne présente pas une zonation très évidente. Cependant, l'orientation des cellules dans l'ensemble de l'apex, leur forme et les relevés de mitoses, ainsi que les transformations du méristème au cours d'un plastochrone, permettent de retrouver facilement trois territoires : une *zone axiale apicale* inactive, un *méristème médullaire* et un *anneau initial* qui, par une activité de régénération régulière, fournit le matériel nécessaire à l'organogenèse foliaire. Dans la phase en rosette, le méristème médullaire donne une moelle qui s'élargit rapidement, essentiellement par des cloisonnements cellulaires verticaux. Dans la phase d'élongation, les entre-nœuds sont hauts et la moelle, tout en restant étroite, suit cet allongement, par des cloisonnements principalement horizontaux.

B. *Phase inflorescentielle.* — Au moment du passage à l'inflorescence, le méristème apical grossit par des multiplications cellulaires réparties dans son ensemble. Mais, après la première bractée, l'apex diminue de taille (*fig.* 3 et 4) et une zonation devient évidente (*fig.* 4). *L'anneau initial reste le méristème organogène.* Il forme les bractées et les bourgeons axillaires floraux, et se reconstitue par des mitoses anticlines. Au fur et à mesure que l'inflorescence vieillit, l'activité de régénération est de moins en moins importante, ce qui a comme conséquence une croissance du cône apical de moins en moins grande après chaque initiation.

Lorsque la dernière bractée se forme (*fig.* 5 et 6), le méristème apical proprement dit est réduit à une petite protubérance où n'apparaissent

nullement les cellules régulièrement anticlines de la phase de restauration. *Le méristème cesse alors de fonctionner par défaut de régénération de l'anneau initial. Il se parenchymatise, sans donner de fleur terminale*, tandis que se poursuit la croissance des organes qui l'environnent (*fig.* 7). La dernière bractée est stérile.

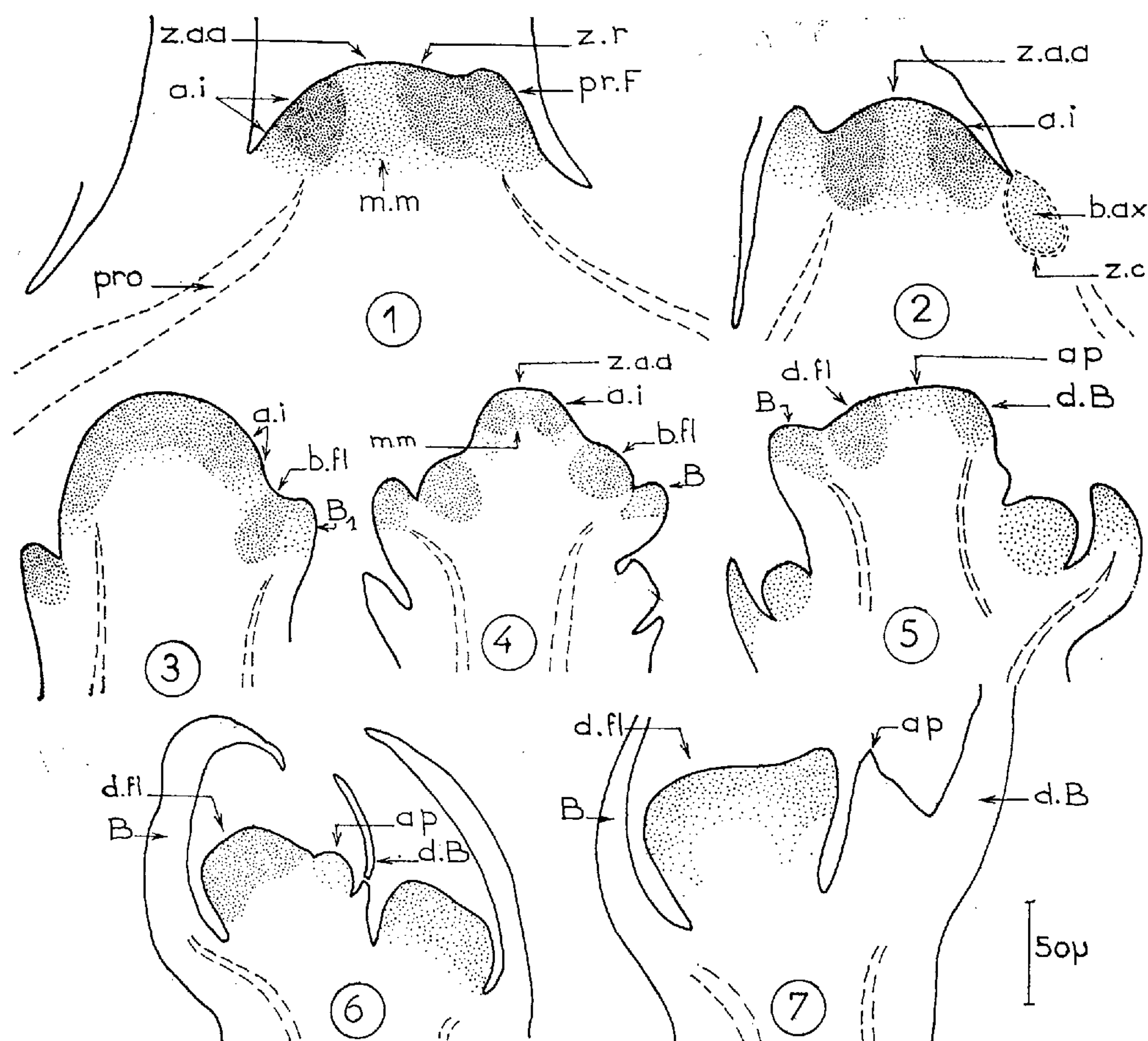


Fig. 1 et 2. — *Point végétatif*. 1. *Phase en rosette* : à l'aisselle d'un primordium foliaire (pr. F.), l'anneau initial se restaure par des mitoses anticlines (z. r., zone de régénération). Lorsqu'il est entièrement restauré (a. i.), il reste méristématique dans sa partie supérieure et se différencie à sa base. La zone apicale axiale (z. a. a.), dépourvue de mitoses, joue un rôle passif dans la construction de la pousse. Le méristème médullaire (m. m.) fournit une moelle qui s'élargit rapidement. — 2. *Phase d'élongation* : territoires identiques, mais la moelle est étroite et les entre-nœuds sont longs. Un bourgeon axillaire (b. ax.) est cerné par une zone en coquille (z. c.).

Fig. 3 à 7. — *Méristème inflorescentiel*. 3. *Début de l'inflorescence* : à l'aisselle de la première bractée (B 1), le bourgeon floral est visible (b. fl.); il ne possède pas de zone en coquille. Au-dessus, les cellules, régulièrement anticlines, constituent la zone de régénération de l'anneau initial. — 4. *Stade moyen* : une zonation apparaît dans l'apex. — 5. *Formation de la dernière bractée* : l'apex (ap.) est réduit. La phase de régénération de l'anneau initial n'apparaît ni au-dessus de la dernière bractée stérile (d. B.), ni au-dessus de la dernière fleur (d. fl.) qui est axillaire de l'avant-dernière bractée (B). — 6 et 7. *L'apex se parenchymatise*. La dernière fleur en se développant, prend une position terminale; mais l'ontogenèse a montré qu'elle est la dernière axillaire.

2. SEXE DES FLEURS DE L'ÉPI. — L'inflorescence présente des fleurs de sexes différents. En règle générale, les Ouvrages classiques indiquent : des fleurs mâles à la base, femelles au sommet et hermaphrodites dans la région moyenne. L'observation de jeunes inflorescences apporte des résultats différents. *Les fleurs de la base de l'épi* possèdent des étamines et des carpelles renfermant des ovules morphologiquement différenciés : elles *sont hermaphrodites*. *Les fleurs du sommet* possèdent seulement des carpelles : elles *sont femelles* (quelquefois certaines peuvent avoir une ou deux étamines).

Il semble que l'erreur des auteurs classiques soit due au fait que leur description s'applique à des épis mûrs. En effet, à ce moment, seuls les fruits du sommet ont été fécondés, tandis que les fruits de la base (plus petits) sont stériles et montrent de longues étamines desséchées. Nous pensons que le sexe d'une fleur doit être déterminé par la présence ou l'absence des organes mâles et femelles. Les phénomènes de fertilité ou de stérilité ne doivent pas être considérés alors.

3. ONTOGÉNIE FLORALE. — La fleur périgyne de la Pimprenelle élabore ses différentes pièces (4S, 0 ou nE, 2C) comme si elle devait être une fleur hypogyne. La coupe réceptaculaire se creuse ensuite, par l'activité d'un méristème intercalaire qui surélève le calice et les étamines. Les fleurs femelles et les fleurs hermaphrodites suivent le même mode de développement. Ce processus est identique à celui qui a été décrit chez l'Aigremoine [3].

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) L. et A. BRAVAIS, *Ann. Sc. Nat. Bot. Fr.*, 7 et 8, 1837.

(2) J.-B. PAYER, *Traité d'organogénie comparée de la fleur*, Paris, 1857.

(3) R. PHELOUZAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2393.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*, 24, *rue Lhomond, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance et variabilité de la racine et de l'hypocotyle de la plantule de Lupin blanc* (Lupinus albus L.). Note (*) de M. **Roger Buis**, transmise par M. Raoul Combes.

Divers travaux ont mis en évidence l'existence d'une relation entre la croissance et la variabilité. Citons, par exemple, les recherches de Ricard ([1]) qui a observé, au cours de l'allongement du coléoptile de Blé, une corrélation étroite entre la vitesse de croissance relative $[(1/x)(dx/dt)]$ et la variabilité de la taille, définie par le coefficient de variation V ou $C_v = 100\,(\sigma/\bar{x})$.

Une telle relation demeure-t-elle aussi rigoureuse chez des organes physiologiquement très différents, au point d'entrevoir sa généralisation ?

Examinons ce qu'il en est pour la *racine* et l'*hypocotyle* de la plantule de Lupin blanc (*Lupinus albus* L.) en croissance résiduelle.

Racine et hypocotyle constituent, *a priori*, un matériel de choix pour ce travail car ces organes diffèrent très nettement entre eux :

a. La *variabilité* (coefficient de variation C_v) de la racine est généralement plus élevée que celle d'autres organes ([2]). Chez le Lupin, en fin de croissance résiduelle, la variabilité de la taille de la racine est environ le double de celle de l'hypocotyle (respectivement 27,6 et 14,0 %).

b. La *croissance* de la racine, on le sait, provient principalement de l'activité de la zone sub-terminale. Au contraire, la croissance complète de l'hypocotyle de Lupin s'effectue à différents niveaux et n'est point localisée en une zone privilégiée comme dans la racine.

Ceci explique pourquoi nous devons estimer la croissance de la racine par son *accroissement brut* par unité de temps. Au contraire, c'est l'*accroissement relatif* qui représente, en première approximation au moins, une expression correcte de la vitesse de croissance de l'hypocotyle.

Résumons ci-après les données de notre expérience ([3]). Les graines, après un trempage de 15 h dans de l'eau distillée, sont mises à germer durant 24 h. Le temps t_1 correspond à cet instant. Par la suite, les mensurations sont effectuées régulièrement tous les jours. L'expérience a lieu à l'obscurité et à 25°C.

1° Le développement de la plantule de Lupin commence par un allongement rapide de la racine, précédant la phase active du grandissement de l'hypocotyle. A la fin, la racine cesse de croître avant que l'hypocotyle ait atteint sa taille maximale. Nous observons donc un décalage dans les courbes de croissance des deux organes, phénomène déjà noté chez la plantule de Melon par exemple ([4]).

2° La variabilité, pour les deux organes, est soumise dans le temps à de fortes fluctuations, mais son évolution est remarquablement régulière.

Temps (jours).	Racine. Accroissements quotidiens bruts (mm).	relatifs (%).	C_v (%).	% d'individus achevant leur croissance.	Hypocotyle. Accroissements quotidiens bruts (mm).	relatifs (%).	C_v (%).	% d'individus achevant leur croissance.
1.....	–	–	11,7	–	–	–	10,5	–
2.....	26,3	175,3	13,8	–	1,3	12,8	11,3	–
3.....	27,6	66,8	17,8	–	1,0	8,6	11,2	–
4.....	30,4	44,1	24,4	–	4,0	32,1	21,7	–
5.....	30,9	31,1	30,7	–	10,2	62,1	37,6	–
6.....	34,4	26,4	31,1	–	17,3	65,4	43,3	–
7.....	31,6	19,2	29,4	2,1	19,1	43,5	36,1	–
8.....	24,0	12,2	27,6	0,0	20,0	31,7	24,4	–
9.....	15,2	6,9	26,6	8,5	13,6	16,4	17,8	–
10.....	8,0	3,4	26,9	12,8	9,4	9,7	15,1	–
11.....	3,3	1,4	27,4	48,9	6,7	6,3	13,8	–
12.....	0,7	0,3	27,6	27,7	2,9	2,6	13,8	12,8
13.....	–	–	–	–	1,6	1,4	14,0	19,1
14.....	–	–	–	–	1,2	1,0	14,0	68,1

D'abord très faible, elle augmente progressivement au cours de la croissance, puis diminue en se stabilisant à une valeur supérieure à celle du taux initial.

3° Le coefficient C_v tend à se stabiliser *avant* l'achèvement de la croissance de l'ensemble de la population. Ceci est à rapprocher du fait que tous les individus ne s'arrêtent pas de croître au même instant. Le tableau montre bien que le moment à partir duquel C_v reste approximativement constant correspond à l'arrêt de la croissance chez certains individus. Dès lors, il est évident que la population devient « hétérogène » en ce sens que tous ses éléments ne sont plus en croissance. En conséquence, les corrélations variabilité/croissance ne peuvent être calculées que jusqu'au moment où C_v se stabilise, c'est-à-dire tant que pratiquement *tous* les individus sont en croissance (pour l'organe considéré) : respectivement t_8 et t_{11} pour la racine et pour l'hypocotyle.

4° *Le calcul des coefficients de corrélation de rang de Spearman* ρ, entre la variabilité d'une part, et les deux expressions de la croissance d'autre part, nous donne :

	Racine.	Hypocotyle.
Avec les accroissements bruts...........	$\rho = +0,75$	$\rho = +0,77$
» » relatifs..........	$\rho = -0,68$	$\rho = +0,93$

Les coefficients ρ sont évidemment moins élevés chez la racine car les variabilités aux temps extrêmes sont très différentes. Avec l'hypocotyle, nous avons deux corrélations assez élevées, dont il importe de tester la signification. Pour cela, nous avons eu recours à deux autres coefficients, moins utilisés en Biologie que celui de Spearman, mais plus rigoureux mathématiquement (*coefficient de corrélation de rang* τ et *coefficient de*

concordance W). A la suite de divers calculs ([5]), nous pouvons affirmer que chez l'hypocotyle, il y a une différence significative entre les classements selon C_v et selon les accroissements bruts, et au contraire une concordance significative entre variabilité et croissance relative.

L'intérêt essentiel de tels calculs est de pouvoir répondre, pour un organe donné, aux deux questions suivantes :

— quel est le type d'expression mathématique de la croissance conduisant à la corrélation la plus étroite avec la variabilité ?

— cette expression de l'activité de croissance est-elle conforme à ce que nous savons du mode réel de croissance ?

Les deux organes étudiés ici montrent que les corrélations les plus étroites sont obtenues effectivement en utilisant comme valeurs de la croissance les expressions biologiquement les plus correctes : accroissements bruts pour la racine, et accroissements relatifs pour l'hypocotyle.

Dans la mesure où nos résultats se rapportent à des organes très différents — et bien qu'il s'agisse dans les deux cas de croissance unidimensionnelle —, nous pensons avoir montré qu'il est possible de *généraliser* les conclusions suivantes :

1° La variabilité d'un organe est en corrélation étroite avec son activité de croissance, indépendamment du mode de grandissement; celui-ci détermine le choix convenable de la variable « activité de croissance ».

2° *Réciproquement*, la comparaison des corrélations de rang variabilité/croissance, calculées avec différentes expressions de la vitesse de croissance (accroissements bruts ou relatifs, et éventuellement même d'autres formules), est susceptible de fournir une indication biologique, notamment dans le cadre des gradients de croissance.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) J. Ricard, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 1957, p. 35-49.

([2]) J. Ricard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 648.

([3]) Les nombres cités sont ceux fournis par un lot de 47 individus que nous avons pu suivre jusqu'à l'achèvement de leur croissance.

([4]) P. Chouard et G. Teissier, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1513.

([5]) M. G. Kendall, *Rank Correlation Methods*, London, 1948, p. 37 et 80.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Actions exercées à distance sur l'activité amylolytique de la feuille.* Note de (*) M. **Michel Penot**, transmise par M. Raoul Combes.

L'observation du vidage amylolytique d'une feuille (donateur) indique que celui-ci est renforcé dans le cas du maintien de la connexion feuille-tige. En cas de défoliation (à l'exception de la feuille en expérience) l'amylolyse foliaire est augmentée par rapport à celle observée chez les témoins, tout comme dans le cas d'une masse plus importante du récepteur (= rameau porteur de la feuille en expérience).

Nous avons montré que des feuilles de *Pelargonium*, placées à l'obscurité, puis traitées au test de Sachs, présentent une disparition d'amidon, variable suivant l'âge foliaire ([2]).

Bennet ([1]) a montré que la défoliation a pour conséquence d'accélérer le transport des virus.

Nous nous proposons d'étudier dans ce travail l'influence de la connexion feuille-tige et, à la faveur d'expériences de défoliation, le rôle exercé par la concurrence foliaire et par le rameau, sur le niveau amylacé des feuilles.

1. Matériel et méthodes. — Nous avons pris comme feuille test, la cinquième (F_5) comptée à partir du bourgeon terminal. Après prélèvement, les feuilles sont ébouillantées, traitées à l'alcool jusqu'à décoloration et colorées à l'iode ioduré. L'estimation du niveau amylacé des feuilles est mesurée par la méthode colorimétrique de Wassink ([3]), à la longueur d'onde de 600 mμ. Les valeurs sont exprimées en pour-cent de transmission, ce qui veut dire qu'une valeur colorimétrique élevée traduit une amylolyse importante et inversement.

L'analyse de 318 disques de feuilles, placées en survie à l'obscurité et prélevées à intervalles de temps réguliers; indique (*fig.* 1) une relation linéaire entre la durée d'obscurcissement et la valeur colorimétrique (pour-cent de transmission considéré comme test d'amylolyse).

2. Résultats expérimentaux. — *a. Action de la concurrence foliaire.* — Nous avons comparé sur *Pelargonium* l'amylolyse de feuilles de même âge, ayant gardé leur connexion avec la plante et en concurrence avec l'appareil foliaire complet, et l'amylolyse dans le cas où l'on défolie complètement le reste de la plante, à l'exception de la feuille en expérience.

Tableau I.

Amylolyse chez Pelargonium *en relation avec la défoliation* (moyenne de 10 à 30 mesures).

	Expériences.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Écart-type.
Défoliées...........	62	56	78	49	55	54	51	±18
Témoins...........	33	39	34	34	35	39	37	±15

Pour une durée égale d'obscurcissement de 14 h, les résultats obtenus (tableau I) montrent, par comparaison avec les témoins non défoliés,

que l'amylolyse est accélérée chez les feuilles adultes quand on réalise une défoliation étendue.

La discussion statistique des valeurs expérimentales montre que les différences obtenues sont hautement significatives au seuil de $P = 0,01$.

L'amylolyse obtenue chez des plantes témoins dont les feuilles sont obscurcies, à l'exception de la feuille F_5, indique une valeur colorimétrique semblable à celle obtenue par défoliation. On peut donc conclure que la défoliation renforce l'amylolyse foliaire, par suppression de la concurrence.

b. Influence du récepteur sur l'hydrolyse de l'amidon. — 1° J'ai comparé chez *Impatiens Sultani*, le vidage amylolytique de feuilles isolées et de feuilles de même âge attachées au rameau. Les résultats obtenus (*fig.* 2 et tableau II) montrent que l'hydrolyse, manifestement plus forte dans le cas du maintien de la connexion avec la tige, indique une action exercée sur la feuille par le reste de la plante.

TABLEAU II.

Valeurs de l'amylolyse chez Impatiens Sultani.

(Les nombres entre parenthèses correspondent aux écarts-types.)

	Feuilles		Nombre
	détachées.	attachées.	de mesures.
Expérience 1.............	31 (±26)	135 (±37)	20
Expérience 2.............	33 (±19)	180 (±32)	20

2° Chez *Pelargonium*, nous avons mesuré le rôle exercé par le récepteur en comparant, après 14 h, l'amylolyse obtenue :

— pour une feuille détachée;

— pour une feuille attachée à un talon de tige de 5 cm de longueur;

— pour une feuille attachée à un talon de 25 cm.

TABLEAU III.

Amylolyse chez Pelargonium *en relation avec le récepteur.*

	Feuilles détachées.	Talon de 5 cm.	Talon de 25 cm.	Nombre de mesures.
Amylolyse... ...	10,8 (±11,2)	34,3 (±16,3)	50,2 (±15,2)	30

Les résultats obtenus (tableau III), indiquant une stimulation amylolytique créée par le talon, conduisent à l'hypothèse que l'hydrolyse de l'amidon foliaire est commandée par le rapport récepteur/donateur. (Le récepteur représentant la masse des tissus caulinaires où s'effectuent les mises en réserve, le donateur correspondant à l'ensemble des feuilles maintenues en connexion.)

En résumé, ces résultats indiquent :

1° qu'en cas de défoliation le vidage amylolytique se trouve renforcé chez la feuille qui reste seule en expérience;

2° que cette augmentation de l'amylolyse est le résultat d'une action exercée à distance par le reste de la plante; par conséquent l'amylolyse foliaire est liée aux migrations de glucides vers les tiges et les racines.

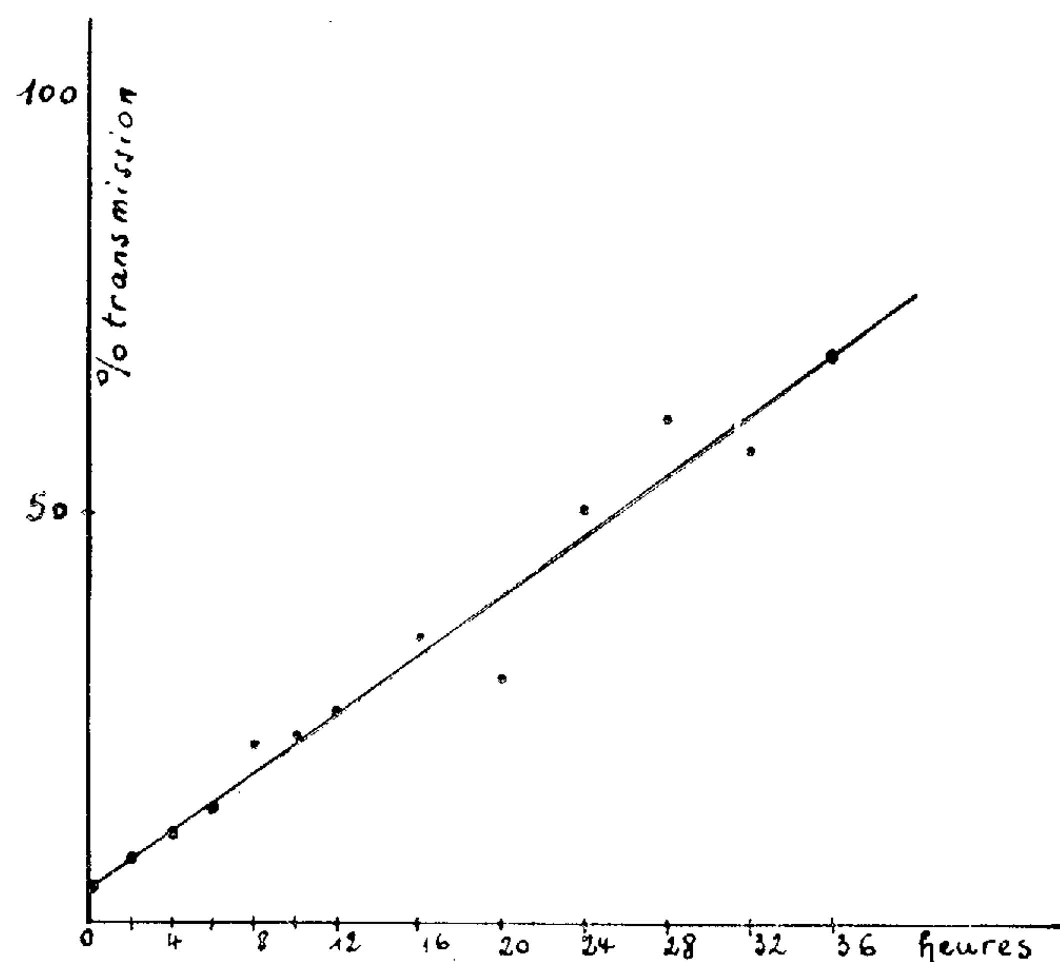


Fig. 1. — *Pelargonium*. Valeurs du pour-cent de transmission en fonction de la durée de l'amylolyse. (Chaque point représente la moyenne de 14 à 40 mesures.)

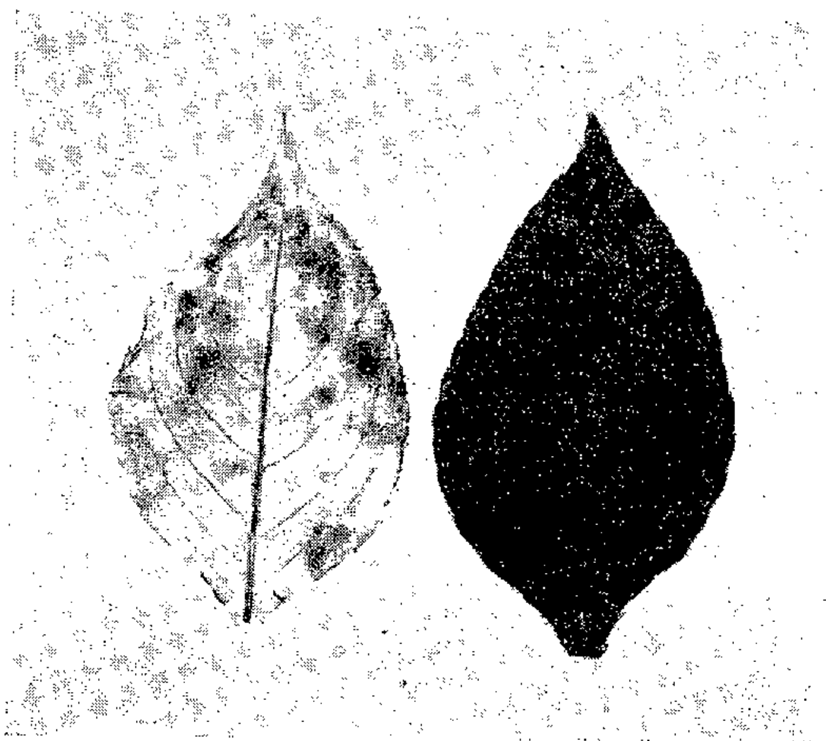


Fig. 2. — *Impatiens Sultani*. Amylolyse après 14 h d'obscurité. *A gauche*, feuille attachée; *à droite*, feuille détachée.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) C. Bennet, *J. Agr. Res.*, 60, 1940, p. 361.
(2) M. Penot, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 6, 1960, p. 100.
(3) E. C. Wassink, *Acta Bot, Neerl.*, 12, 1953, p. 327.

(*Institut de Botanique, Strasbourg.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la température sur le développement du* Phialophora cinerescens *(Wr.) Van Beyma, agent de la verticilliose de l'Œillet des fleuristes.* Note (*) de Mme **Mireille Moreau**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Phialophora cinerescens* (Wr.) Van Beyma qui détruit de nombreuses plantations d'Œillets, en hiver, sur la côte méditerranéenne, situe *in vitro* son optimum de croissance et de sporulation aux environs de 10°; les changements brusques de température en cours de culture paraissent stimuler la sporulation; il préfère un milieu nutritif synthétique à un milieu naturel, ce qui est surprenant pour un parasite. En induisant, *in vivo*, au laboratoire, la formation de coussins conidifères dans les tissus médullaires de plusieurs plantes, il a été montré que cette formation dépendait non de l'âge et de la variété d'Œillet mais de la température ambiante.

Le développement du *Phialophora cinerescens* dans les cultures méditerranéennes [(1), (2)] au cours de la période froide de l'année, nous a incitée à rechercher *in vitro* les exigences thermiques de ce redoutable parasite.

Croissance et température. — La croissance linéaire a été mesurée en boîtes de Pétri (diamètre 100 mm), ayant reçu 20 ml de milieu nutritif gélosé, soit naturel : Maltea Moser, 1 % (M), pH 5,6; soit synthétique : Czapek à 3 % de saccharose (Cz), pH 7.

Tableau I

Diamètre moyen des colonies (en millimètres).

		Températures.							
		32°.	30°.	27°.	25°.	20°.	15°.	10°.	5°.
1 semaine	(M)........	0	ε	4	–	8	9,5	4	2
2 semaines	(M)........	0	2	7	–	10	16,5	11,5	7
	(Cz).......	–	3	10,5	11	17,5	20	14	9
5 »	(M)........	–	–	10 (*)	–	28 (*)	38 (*)	25	15
	(Cz).......	–	–	18 (*)	22 (*)	34 (*)	40 (*)	37	15
10 »	(M).......	–	–	–	–	–	–	90	70

(*) Affecte les colonies à contours tourmentés, cérébriformes; les autres cultures sont régulièrement circulaires.

L'examen du tableau I mérite les remarques suivantes :

1° La croissance est meilleure sur milieu synthétique (Cz) que sur milieu naturel (M) alors qu'on observe le contraire pour la plupart des Champignons parasites.

2° Dans les premières semaines, la température de 15° autorise la croissance la plus rapide, mais les colonies perdent rapidement un développement régulier, la croissance se limite à certaines hyphes brunes intramatricielles avant de cesser.

3° Les températures inférieures autorisent une croissance régulièrement circulaire que nous avons suivie jusqu'à l'envahissement des boîtes. La température de 10° apparaît optimale pour la croissance du *Phialophora*

alors qu'elle est comprise entre 25 et 30° pour tous les autres agents de dépérissement des Œillets.

Sporulation et température. — 1° *Évaluation numérique.* — La sporulation a été évaluée à l'hématimètre, après agitation violente des cultures 1 mn 30 s dans l'eau ([3]); ces résultats n'ont qu'une valeur comparative.

Tableau II.

Nombre moyen en millions de spores par colonie.

	Températures.			
	25°.	20°.	10°.	5°.
5 semaines (Cz)............	180	400	200	14,5
10 » (M)............	–	–	4570	..

La sporulation en cinq semaines est très voisine dans les diverses conditions, sauf à 5°C, mais la surface des colonies est sensiblement la même; la croissance régulière et prolongée à 10° s'accompagne d'une remarquable sporulation liée à la différenciation de très nombreux gros coussins conidifères.

2° *Couleur et taille des spores.* — Deux suspensions de même richesse en spores issues d'une culture à 20 et 10°C se reconnaissent à la couleur grisâtre clair de la première, noir verdâtre intense de la seconde. Examinées au microscope, les spores issues d'une culture à 10° sont non seulement plus colorées, mais plus grandes :

taille des spores à 20° : 3-6 × 1,5-2,5 μ; moyenne 4,43 × 2 μ;
» » 10° : 4-9 × 2 -4 μ; » 6,21 × 2,37 μ.

3° *Changements de température au cours de la croissance.* — *a.* Plusieurs boîtes de Pétri, à semis polysporé central, sont placées deux semaines à — 1° : aucune croissance n'est constatée sur l'agar gelé; placées ensuite à 15 et 20°, elles présentent un envahissement très rapide de la surface gélosée avec une sporulation importante :

— 1650 millions de spores par boîte placée deux semaines à —1°, puis trois semaines à + 15°;

— 2600 millions de spores par boîte placée deux semaines à —1°, puis trois semaines à + 15° et laissée une semaine à température ambiante.

b. Des boîtes de Roux de 1 l contenant 100 ml de Cz liquide ou gélosé ont reçu le traitement suivant : incubation trois semaines à +20°, puis réparties, durant sept semaines, à 20, 15 et 10°, réunies ensuite quatre semaines à température ambiante; il a été trouvé :

Tableau III.

Nombre moyen en millions de spores par boîte de Roux.

	Températures.		
	20°.	15°.	10°.
Cz { liquide..........	170	240	4100
Cz { gélosé...........	4000	2900	8775

Bien que le Cz liquide paraisse beaucoup moins favorable que le gélosé à la sporulation, dans les conditions de l'expérience, le passage des boîtes à 10° induit favorablement la formation de gros bouquets conidifères.

Le Cz liquide de pH 7 au départ des cultures, accuse un pH 8,9 en fin d'expérience.

CONCLUSIONS. — *In vitro* la température agit sur la vitesse de croissance du *Phialophora* et sur sa régularité, c'est-à-dire sur le mode de division et d'élongation des hyphes; elle a une action importante sur la production des spores : leur abondance, leur couleur, leur taille.

Les températures voisines de 10° paraissent favorables au meilleur développement et la nécessité économique de produire des Œillets sur la côte méditerranéenne durant la saison hivernale a grandement favorisé son extension.

Nous avons déjà signalé [(4), (5)] la possibilité pour le *Phialophora* non seulement de former des phialides isolées à l'intérieur de vaisseaux malades, mais encore parfois de gros coussins conidifères au sein de la moelle digérée et même dans le rhytidome du collet d'Œillets encore vivants; or, les divers échantillons ayant présenté ce type de fructifications ont été récoltés en janvier et février.

Nous avons pu reproduire expérimentalement ce phénomène en plaçant en enceinte froide (5 et 10°) et humide, durant 2 mois, des œillets de diverses variétés, atteints de *Phialophora* et récoltés à Nice en avril.

Il nous semble nécessaire de rechercher maintenant, au laboratoire, les conditions de survie aux températures extrêmes et les besoins éventuels de vernalisation de ce singulier parasite.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) E. MAMELI CALVINO, *La Costa Azura*, 20, 1950.
(2) M. MOREAU, *Le dépérissement des Œillets*, Lechevalier, 1957, Paris, 309 pages.
(3) P. JOLY, *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 76, 1960, p. 275-290.
(4) M. MOREAU, *Rev. hort.*, 130, 1958, p. 1831-1834.
(5) M. MOREAU, *Riv. Ortoflorifrutticolt. Ital.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Cryptogamie, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Le cycle de ponte du Reptile Lacertidé* : Acanthodactylus erythrurus lineo-maculatus. Note (*) de Mme **Noëlle Bons**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cycle sexuel des Lézards d'Afrique du Nord est imparfaitement connu. Le seul Lacertidé étudié : *Acanthodactylus pardalis* [1] du Sahara pond deux fois par an, une première fois en juin et une seconde fois en octobre. D'autre part, en Europe, le Lacertidé ovipare *Lacerta agilis* [2], étudié en élevage, ne pond qu'une seule fois, en mai. Les facteurs climatiques, très différents au Sahara et en Europe, exercent une action qui paraît déterminante sur la biologie des Reptiles, en particulier sur la reproduction. Nous nous sommes demandé quel était le cycle de ponte d'un Lézard vivant dans une région jouissant d'un climat semi-aride, intermédiaire en quelque sorte entre celui des régions sahariennes et européennes. Pour cette raison nous étudions depuis plusieurs années les variations saisonnières de l'appareil uro-génital d'un Lacertidé du Maroc : *Acanthodactylus erythrurus lineo-maculatus* Duméril et Bibron. Le cycle de ponte de la femelle fait l'objet du présent travail.

L'observation détaillée du tractus génital de 150 femelles capturées du 15 février au 20 octobre dans la région de Rabat, nous a permis de constater des différences importantes suivant l'âge des individus. Il n'existe pas de différence de livrée entre une jeune femelle et une femelle adulte. Nous estimons l'âge des individus d'après la longueur du corps mesuré de l'extrémité du museau à la fente cloacale. Nous distinguons ainsi trois lots de femelles :

a. Les femelles de taille inférieure à 55 mm; elles n'ont jamais d'ovocytes en vitellogenèse dans leurs ovaires et sont donc incapables de se reproduire.

b. Les femelles dont la taille est comprise entre 55 et 61 mm; elles sont âgées de deux ans environ et se reproduisent pour la première fois.

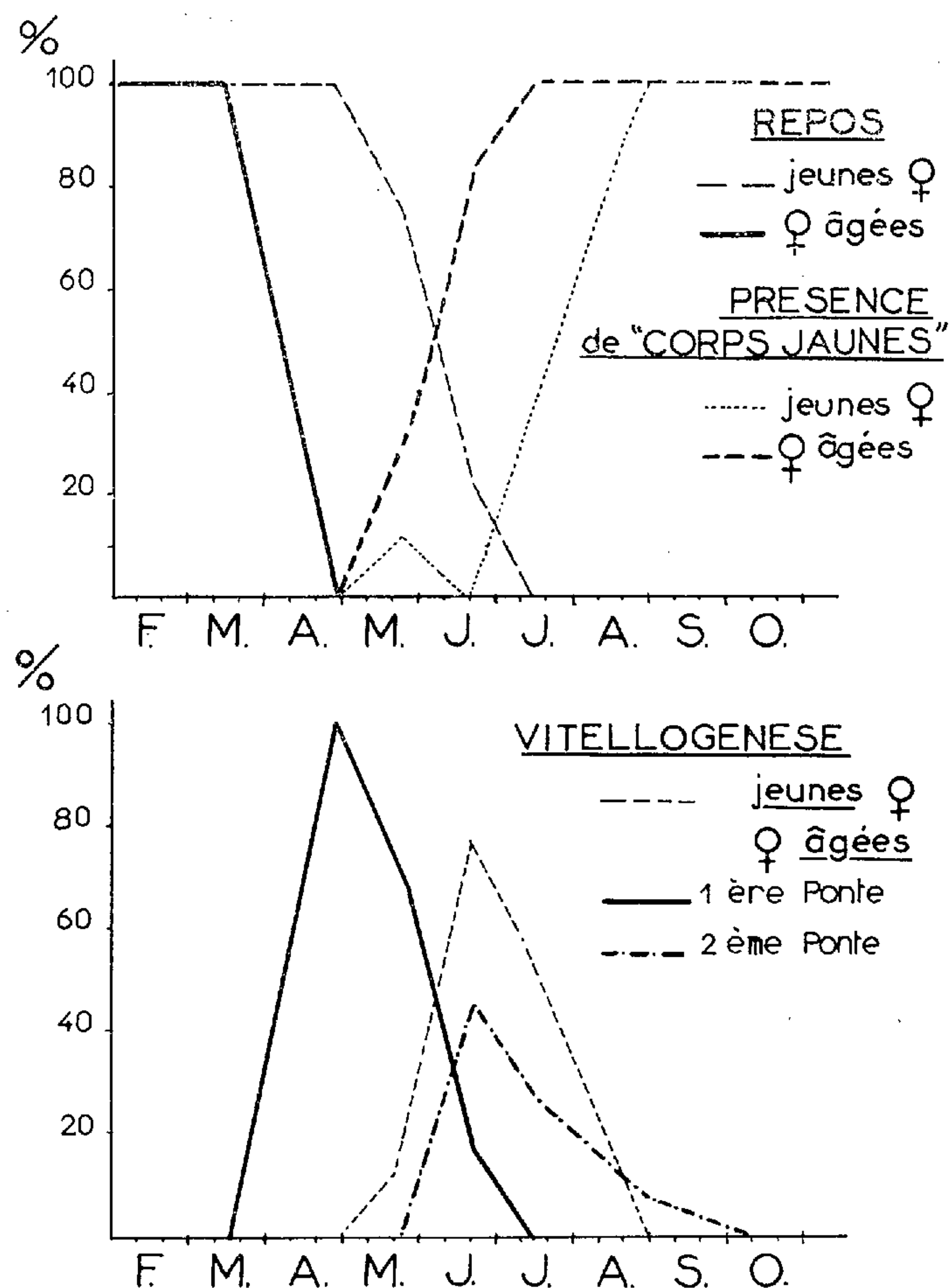
c. Les femelles dont la taille dépasse 62 mm; elles ont déjà pondu l'année ou les années précédant leur capture.

Jusqu'au 15 avril, toutes les femelles de taille supérieure à 62 mm sont au repos sexuel. A partir de cette date, certains ovocytes entrent en vitellogenèse. La ponte a lieu entre le début du mois de mai et le 15 juin environ, avec un maximum entre le 15 et le 30 mai. Certaines de ces femelles âgées ayant déjà pondu, comme le prouve la présence de « corps jaunes » dans leurs ovaires, montrent dès le 15-20 juin de nouveaux ovocytes en vitellogenèse, dont la ponte s'échelonne entre le 5 juillet et le début du mois de septembre. Les œufs de cette deuxième ponte sont plus petits que ceux de la première. La ponte a la même durée : 24 h environ. Les nombres moyens obtenus sont :

1re ponte : 3 à 6 œufs, rarement 2; follicule ovarien mûr : 10 mm; œuf : 13,5 × 7 mm.

2e ponte : 1 à 3 œufs; follicule ovarien mûr : 7-8 mm; œuf : 10 × 5 mm.

Les petites femelles dont la taille est comprise entre 55 et 61 mm, sont au repos, pour la plupart, jusqu'à la fin du mois de mai. Ce n'est qu'au début de juin que la majorité d'entre elles possède des ovocytes en voie de vitellogenèse. Toutes ces femelles pondent entre le 5 et le 30 juillet, soit pendant la seconde ponte des grandes femelles. Leur activité sexuelle est donc nettement en retard par comparaison avec les femelles de grande taille.



Représentation schématique de l'activité sexuelle des femelles d'*Acanthodactylus erythrurus lineo-maculatus*.

En abscisses : temps, mois de février à octobre fractionnés de 10 en 10 jours.
En ordonnées : pourcentage des femelles.

Les œufs de l'unique ponte des jeunes femelles sont de la même taille et en même nombre que ceux de la seconde ponte des femelles âgées.

Nos résultats sont groupés dans le schéma ci-contre :

Toute les femelles qui possèdent des « corps jaunes » dans leurs ovaires sont figurées sur le tracé : « présence de corps jaunes »; parmi elles, certaines

préparent une deuxième ponte et les autres sont au repos complet. L'état de leurs ovaires ne nous a pas permis de savoir si elles avaient pondu une ou deux fois.

En résumé : l'étude du cycle de ponte de la femelle d'*Acanthodactylus erythrurus lineo-maculatus* montre l'existence de deux pontes successives, l'une effectuée par les seules femelles âgées, du début de mai au 20 juin environ, l'autre effectuée par toutes les jeunes femelles et quelques femelles âgées, qui pondent pour la seconde fois. Cette deuxième période de ponte se situe entre le début du mois de juillet et le début du mois de septembre. Chez *Acanthodactylus pardalis*, (¹) il existe également deux pontes, l'une à la fin du printemps, l'autre en automne, mais chez ce Lézard saharien les deux pontes sont séparées par un repos estival complet, ce qui n'est pas le cas chez l'espèce que nous étudions.

Dans un prochain travail nous montrerons l'existence d'un cycle de reproduction comparable (double période d'activité sexuelle) à celui de la femelle, chez le mâle d'*Acanthodactylus erythrurus lineo-maculatus*. Le synchronisme du cycle de reproduction des deux sexes présente un intérêt biologique évident.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(¹) R. KEHL, *Rev. Canad. Biol. Montréal*, 3, nº 2, 1944, p. 131-219.

(²) J. REGAMEY, *Rev. Suisse Zool.*, 42, 1935, p. 87-168.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rabat.*)

CYTOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'ultrastructure des muscles chez* Dugesia tigrina *Girard* (Turbellaria). Note (*) de M[lle] **Marina Silveira**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude des fibres musculaires de la Planaire *Dugesia tigrina* au microscope électronique a mis en évidence : *a.* l'existence de deux types de myofilaments de diamètre différent et *b.* la présence de formations submicroscopiques denses, dispersées entre les myofilaments.

Chez les Turbellariés, il existe encore des aspects structuraux importants qui ne sont pas parfaitement connus. Tel est le cas des fibres musculaires dont l'observation au microscope optique suggère des détails très intéressants pour une étude des ultrastructures, comme la disposition centrale ou périphérique des éléments contractiles de la fibre ([1]), l'existence d'une « striation transversale primitive » ([2]) et la présence de « ramifications nutritives » de la cellule musculaire ([3]).

Nos observations concernent la Planaire d'eau douce *Dugesia tigrina* et surtout les couches circulaires et longitudinales de sa musculature sous-épithéliale. Dans les deux, il est possible d'observer la disposition parallèle entre elles des fibres musculaires, parfois très proches les unes des autres, ou le plus souvent séparées par des prolongements cellulaires de type divers, nerveux, glandulaire ou parenchymateux. Chaque fibre musculaire possède en moyenne un diamètre de 5 à 6 μ; la majeure partie de la fibre est constituée par les myofilaments; il existe un reticulum endoplasmatique vésiculeux, peu développé, en général périphérique et quelques mitochondries denses et allongées; le noyau de la fibre musculaire semble être situé latéralement dans une dilatation du sarcoplasme (*fig.* 1, 2 et 4).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'une fibre musculaire, montrant les deux types de myofilaments : *G*, type épais et *d*, type fin (flèches); entre les myofilaments, formations denses (*F*) fusiformes. *En haut et à droite*, vésicules du reticulum endoplasmique (*r. e.*). (G × 40 000.)

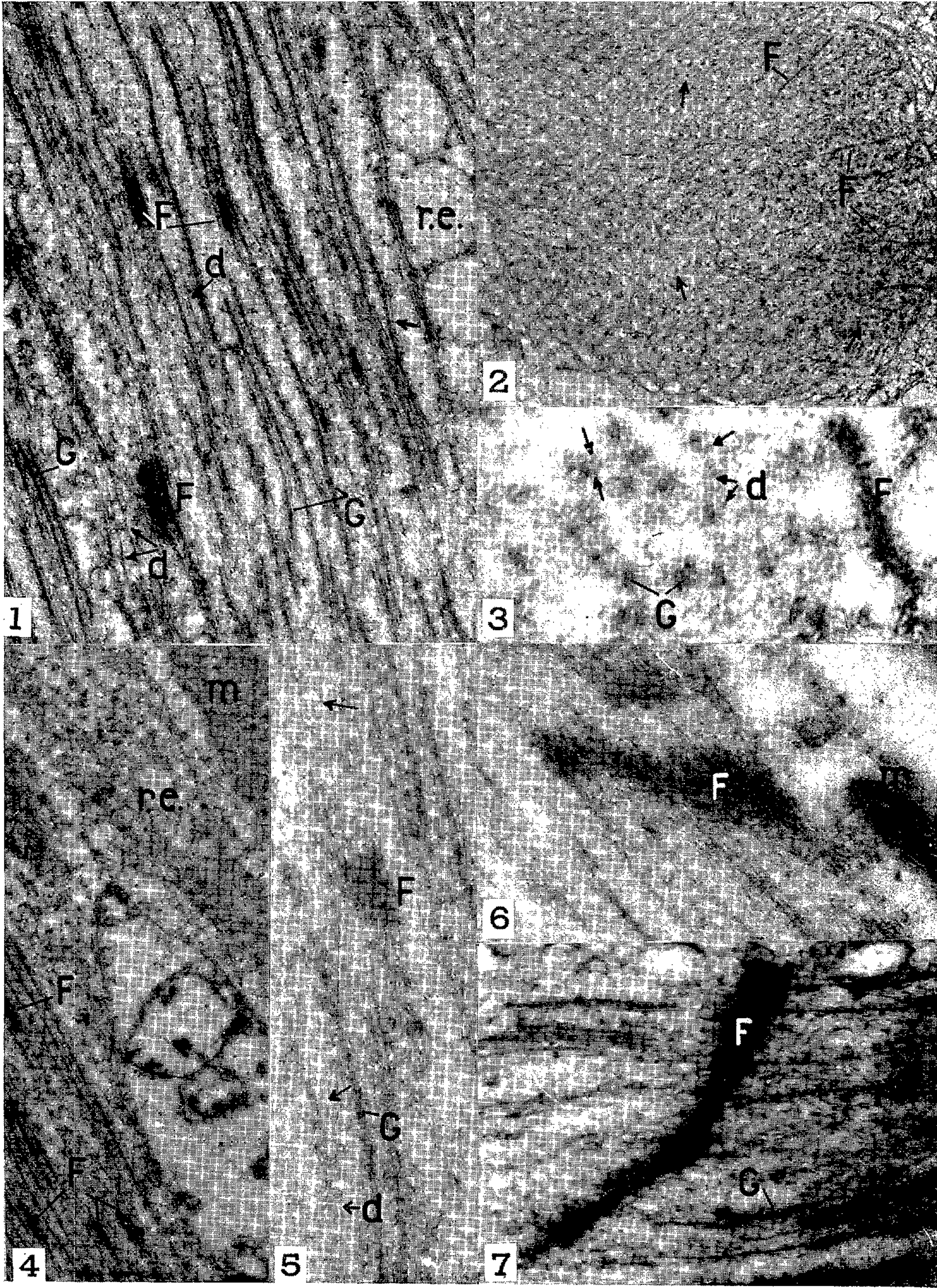
Fig. 2. — Coupe transversale d'une fibre musculaire. Remarquer la disposition radiale des formations (*F*) linéaires à périphérie de la fibre. Coupe non colorée. (G × 18 000.)

Fig. 3. — Coupe transversale *G* et *d*, myofilaments. Dans la formation *F* coupée transversalement, on remarque une structure punctiforme. (G × 95 500.)

Fig. 4. — Coupe longitudinale à faible grandissement; formations (*F*) en fuseau sur les myofilaments; *r. e.*, reticumul endoplasmique; *m*-mitochondrie. Au centre, prolongement d'une fibre nerveuse en coupe transversale. (G × 31 000.)

Fig. 5. — Coupe longitudinale montrant deux types de myofilaments, *G* et *d* (flèches); *F*, formation à structure filamenteuse. Remarquer la ressemblance entre les filaments de cette formation et les myofilaments fins *d*. (G × 72 800.)

Fig. 6 et 7. — Coupes longitudinales montrant des formations *F* en strie au travers des myofilaments. [Fig. 6 (G × 54 000); Fig. 7 (G × 32 000.)]


F
r.e.
d
G
F
d
G
1
F
F
2
d
F
G
3
m
r.e.
F
F
4
F
G
d
5
F
m
6
F
G
7

Les myofilaments sont orientés parallèlement à l'axe longitudinal de la fibre; parfois ils décrivent une trajectoire sinueuse qui n'est cependant jamais hélicoïdale. Sur coupe, ils sont de deux types : le plus épais mesure environ 250 Å et le plus fin est de l'ordre de 50 Å (*fig.* 1 et 5). Bien qu'il soit possible de suivre les filaments les plus épais sur des distances relativement longues, de l'ordre de 3 à 4 μ, il existe des interruptions qu'on peut attribuer aussi bien à l'orientation de la coupe qu'à une solution de continuité des filaments le long de la fibre.

Dans les muscles de *D. tigrina*, on observe de nombreuses formations denses à limite quelque peu diffuse, distribuées le long des myofilaments (*fig.* 1). Elles ne montrent pas de structure définie; à fort grossissement, on note une structure filamenteuse (*fig.* 5) suggérant qu'il s'agit de petits faisceaux compacts de filaments courts, dont le diamètre est voisin de celui des myofilaments les plus fins. En coupe longitudinale, elles se présentent sous forme, soit de fuseaux, en général parallèles aux myofilaments, mesurant approximativement 0,3 sur 0,07 μ (*fig.* 1 et 4), soit de stries, mesurant environ 2 sur 0,3 μ et recoupant les myofilaments selon une trajectoire rectiligne ou courbe (*fig.* 6 et 7); sur coupe transversale, elles ont la forme de lignes droites ou sinueuses mesurant 1,0 sur 0,025 μ, montrant une orientation à prédominance radiale dans la fibre (*fig.* 2).

Les fibres musculaires de *D. tigrina* appartiennent donc au type lisse classique, avec deux sortes de filaments, comparables aux fibres des muscles rétracteurs pharyngiens d'*Helix* et de ceux du manteau de *Sepia* ([4]).

La présence de deux sortes de filaments et leur discontinuité observée dans les coupes longitudinales, pourraient indiquer un type de contraction par glissement des éléments contractiles ainsi que cela se produit chez certains muscles lisses de Mollusques [([5]), ([6])]. Toutefois, deux conditions nécessaires pour légitimer cette supposition : l'existence de ponts entre les myofilaments et de variations structurales en relation avec les différents états physiologiques de la fibre, n'ont pu être observées.

Les formations denses de la cellule musculaire des Planaires sont peut-être en relation avec la « striation primitive » des Planaires décrite par Hyman ([2]) en microscopie optique.

Des formations analogues ont déjà été signalées en microscopie électronique dans les muscles lisses de nombreux Invertébrés et Vertébrés. Bien qu'elles soient décrites sous des noms divers, peut-être correspondent-elles à un seul et même composant des fibres musculaires lisses.

Pedersen ([7]), chez *D. tigrina*, trouve des formations analogues bien qu'il ait utilisé une technique de préparation différente. Caesar et coll. ([8]) signalent des « *dark spots* » dans les fibres musculaires de la vessie de Souris. Kawaguti et Ikemoto ([9]) observent des « *dark spots* » dans des fibres lisses à striation oblique du muscle adducteur de certains Lamellibranches.

Les formations de *D. tigrina* rappellent les « *Verdichtungen* » fusiformes ou punctiformes vus par Gansler ([10]) dans les fibres de l'estomac de Grenouille et auxquels cet auteur attribue une nature de protéine labile appartenant peut-être au groupe de l'actine. En effet, la polymérisation de l'actine G en actine F est un processus essentiel de la contraction musculaire. Comme il existe deux sortes de myofilaments chez *D. tigrina*, on peut supposer que les plus fins sont de nature actinique et les plus épais, de myosine, organisation voisine de celle du muscle strié. Dans les fibres en extension, l'actine se trouverait en granules (denses et homogènes) qui, pendant la contraction de la fibre, se transformeraient en filaments de F-actine. Cette interprétation pourrait s'appliquer à la Planaire. Le fait que de telles formations n'aient pas encore été décrites dans tous les muscles lisses renforce l'idée qu'on se trouve en face d'une substance labile, qui se transformerait chimiquement et morphologiquement au cours du cycle de la contraction musculaire et serait détectée seulement au microscope électronique sous certaines conditions.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) L. von Graff, *Turbellaria*, 4, 1913, p. 2757.
([2]) L. H. Hyman, *The Invertebrates*, Mc Graw Hill, New-York, 2, 1951, p. 55 et 77.
([3]) J. Gelei, *Zool. Anzeiger*, 73, 1927, p. 21.
([4]) J. Hanson et J. Lowy, dans G. H. Bourne, *Stucture and function of the contractile apparatus in the muscles of Invertebrate Animals*, Acad. Press, New-York, 1, 1960, p. 281.
([5]) J. Hanson et J. Lowy, *Nature*, 184, 1959, p. 286.
([6]) F. W. Schlote, *Z. Zellforsch.*, 52, 1960, p. 362.
([7]) K. J. Pedersen, *Z. Zellforsch.*, 53, 1961, p. 569.
([8]) R. Caesar, G. A. Edwards et H. Ruska, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 867.
([9]) S. Kawaguti et N. Ikemoto, *Biol. J. Okayama Univ.*, 7, 1961, p. 17.
([10]) H. Gansler, *Z. Zellforsch.*, 52, 1960, p. 60.

(*Secção de Microscopia Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Pça. Cel. Fernando Prestes 110, São-Paulo, Brasil.*)

CULTURES DE TISSUS. — *Migration cellulaire sur un substrat modifié par une culture préalable.* Note (*) de Mme **Léa Marin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments de gonades embryonnaires cultivés *in vitro* s'étendent plus rapidement au contact de surfaces solides ayant déjà porté une culture du même tissu, qu'au contact de ces mêmes surfaces vierges. Cette stimulation n'est plus observée lorsque les surfaces conditionnées sont traitées par la trypsine.

P. Weiss a montré en 1945 (1) que des cellules cultivées *in vitro* au contact de surfaces solides exsudent un film organique de structure fibrillaire. D'autre part, des données récentes de M. D. Rosenberg (2) et de L. Weiss (3) indiquent que lorsque des cellules sont détachées d'un substrat sur lequel elles ont séjourné, il subsiste sur ce substrat une certaine quantité de matériel mucoprotéique; selon L. Weiss, ce matériel jouerait un rôle important dans l'adhésivité des cellules sur le substrat.

Nous nous sommes demandé si la migration cellulaire obtenue à partir de fragments d'organes embryonnaires cultivés *in vitro* au contact de surfaces solides (4) serait modifiée si, au lieu d'utiliser des substrats vierges, on utilisait des substrats portant un exsudat provenant d'une culture préalable. Pour ce travail, nous avons utilisé des gonades de Poulet de 9 à 10 jours d'incubation, cultivées sur le milieu de Wolff et Haffen (5). Les cultures sont faites en deux temps :

1° *Cultures primaires.* — Les gonades gauches ♂ ou ♀ sont découpées et réparties à la surface du milieu de culture. Chaque fragment est recouvert d'une lamelle de verre ou de « plexiglas », et l'ensemble des explants est incubé à 38° pendant 7 à 10 jours. Au cours de cette période apparaissent autour des explants des nappes cellulaires qui s'accroissent rapidement. Puis les lamelles sont prélevées et l'on détache les nappes qui y adhèrent. Après rinçage dans la solution de Tyrode, les lamelles sont réutilisées pour l'expérimentation proprement dite.

2° *Cultures secondaires ou expérimentales.* — Les gonades, prélevées comme précédemment, fournissent chacune deux fragments. L'un d'eux est recouvert d'une lamelle « préparée » et se trouve *à l'emplacement de la nappe primaire*, l'autre est recouvert d'une lamelle n'ayant porté aucune culture préalable. Tous les explants sont ensuite incubés, et l'on mesure par planimétrie leur surface, puis celle des nappes qui en sont issues. Le taux de migration représenté par le rapport : surface de la nappe cellulaire/surface initiale de l'explant est établi après 24 et 48 h de culture. Ce rapport est d'autant plus élevé que l'étalement de la nappe est plus rapide.

Résultats. — *Série I* : Culture de gonades ♂ de 10 jours au contact de « plexiglas » vierge et de « plexiglas » ayant porté des fragments de testicules pendant 7 jours. Le taux moyen de migration est :

— après 24 h de culture, de 2,45 ± 0,67 pour les expérimentaux et de 1,53 ± 0,65 pour les témoins;

après 48 h de culture, de 8,49 ± 3,5 pour les expérimentaux et de 4,81 ± 1,31 pour les témoins.

Le taux de migration des explants expérimentaux est significativement plus élevé que celui des explants témoins : la probabilité P pour que cette différence soit due au hasard est inférieure à 0,01 pour 24 h et comprise entre 0,05 et 0,02 pour 48 h de culture.

Série II : Culture de fragments de gonade ♀ de 10 jours au contact de verre vierge et de verre ayant porté des fragments d'ovaires. Le taux moyen de migration est :

— après 24 h de culture, de 2,42 ± 0,2 pour les expérimentaux et de 1,45 ± 0,2 pour les témoins;

— après 48 h de culture, de 7,02 ± 1,27 pour les expérimentaux et 3,01 ± 0,85 pour les témoins.

Dans ce cas également, l'étalement est plus rapide lorsque le substrat a porté une culture primaire.

Série III : On peut se demander si cette modification de la vitesse d'étalement est bien due à l'action de la culture primaire sur le substrat, et non, par exemple, à un contact prolongé entre la lamelle et le milieu de culture. Pour répondre à cette objection, nous avons effectué une série de contrôle, dans laquelle nous comparons l'étalement de fragments de gonade ♂ placés au contact de :

1° l'emplacement d'une culture primaire;

2° une lamelle ayant séjourné à la surface d'un milieu de culture pendant un temps égal à la durée de la culture primaire;

3° une lamelle n'ayant subi aucun de ces traitements.

Les taux moyens de migration obtenus sont les suivants :

— après 24 h de culture : groupe 1, 1,7 ± 0,2; groupe 2, 1,36 ± 0,1; groupe 3, 1,29 ± 0,1;

— après 48 h de culture : groupe 1, 3,80 ± 0,2; groupe 2, 2,23 ± 0,6; groupe 3, 1,71 ± 0,2.

Ces résultats montrent que l'étalement des explants sur les lamelles du groupe 1 (emplacement d'une nappe primaire) est plus rapide que sur les deux autres types de lamelles.

Série IV : Nous nous sommes enfin demandé si cette modification de l'étalement provoquée par une culture préalable se maintient lorsque les lamelles « préparées » sont traitées par la trypsine. Dans cette série, les lamelles « préparées » sont donc partagées en deux groupes :

— dans le *groupe* A, après avoir détaché la nappe primaire, on fait agir sur la lamelle pendant quelques minutes une solution de trypsine

à 1 °/₀₀ dans du milieu Tyrode sans calcium, ni magnésium. On rince ensuite dans du milieu Tyrode sans calcium ni magnésium, puis dans du milieu Tyrode complet;

— dans le *groupe* B, après avoir détaché la nappe primaire on passe la lamelle dans quatre bains successifs de solution de Tyrode.

Les gonades ♂ utilisées fournissent chacune quatre explants; deux des explants sont placés au contact d'une lamelle de type A, l'un à l'emplacement de la nappe primaire (1), l'autre, en dehors de cet emplacement (2). Les deux autres explants sont placés de façon analogue, au contact de lamelles du groupe B. Les taux moyens de migration que nous obtenons sont alors :

A. sur les lamelles trypsinées :

après 24 h, $1,29 \pm 0,1$ en (1); $1,32 \pm 0,1$ en (2) avec $0,6 < P < 0,7$;
après 48 h, $2,70 \pm 1$ en (1); $2,77 \pm 0,6$ en (2) avec $0,8 < P < 0,9$;

B. sur les lamelles non trypsinées :

après 24 h, $1,72 \pm 0,3$ en (1); $1,24 \pm 0,1$ en (2) avec $P < 0,01$;
après 48 h, $5,57 \pm 1,9$ en (1); $3,31 \pm 0,8$ en (2) avec $0,02 < P < 0,05$.

La stimulation de l'étalement qu'on obtient chez les explants situés à l'emplacement d'une culture primaire n'est donc plus observée lorsque les lamelles ont été traitées par la trypsine.

Nous pouvons donc conclure, que lorsque une nappe cellulaire est détachée de son support, elle laisse en place un matériel qui favorise l'étalement de fragments d'organes embryonnaires fraîchement explantés.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) P. Weiss, *J. Exp. Zool.*, 100, nº 3, 1945, p. 353-386.
(2) M. D. Rosenberg, *Biophys. J.* 1, 1960, p. 137-159.
(3) L. Weiss, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 504-517.
(4) Et. Wolff et L. Marin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 609.
(5) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.*)

HISTOCHIMIE. — *Études cytologiques et histochimiques du tissu adipeux chez les sexués fonctionnels de* Calotermes flavicollis *Fabr.* Note (*) de Mme **Iran Gharagozlou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence, dans le tissu adipeux des femelles âgées d'une grande quantité de ribonucléines et de protides; chez les mâles âgés, on rencontre une grande quantité d'urates et du glycogène, les ribonucléines et les protides faisant défaut. Les différences de métabolismes entre les deux sexes sont profondes.

L'étude du tissu adipeux chez les sexués fonctionnels de *Calotermes flavicollis* ayant atteint un certain âge a été entreprise dans le cadre d'un travail d'ensemble sur l'évolution post-embryonnaire du corps adipeux chez cette espèce, *dont les sexués s'alimentent en partie de façon autonome.* Elle a permis de constater une différence sexuelle nette, à l'époque où se constitue le tissu adipeux royal.

L'existence d'un tissu adipeux particulier chez les sexués fonctionnels des Termites est connue depuis Holmgren (1909) ([1]). Feytaud (1912) ([2]) l'appelle, *tissu adipeux en colonnettes.* L'histogenèse du tissu adipeux royal a été étudiée par Bonneville (1936) ([3]), qui en confirme la double origine, d'une part le cœlenchyme, d'autre part l'ectoderme. Gabe et Noirot (1961([4]) présicent les caractères histochimiques du tissu adipeux royal chez la femelle physogastre des Termites supérieurs.

Notre étude a porté sur les couples de fondateurs âgés d'une, deux, trois et quatre années, ainsi que sur des sexués âgés récoltés dans la nature; l'ensemble du matériel a été fixé au même mois de l'année.

Les différentes réactions histochimiques utilisées ont permis la détection de diverses inclusions cellulaires : ribonucléines cytoplasmiques, composés protidiques, urates, glycogène et gouttelettes graisseuses.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Tissu adipeux royal chez une reine âgée. Carnoy, vert de méthyle-pyronine. Remarquer l'abondance des ribonucléines cytoplasmiques.

Fig. 2. — Tissu adipeux royal chez une reine âgée. Carnoy, bleu de toluidine. Remarquer l'abondance des ribonucléines cytoplasmiques.

Fig. 3. — Tissu adipeux royal chez un roi âgé. Même technique et même grossissement que la figure 2. Remarquer l'absence totale de RNA et l'abondance d'urates.

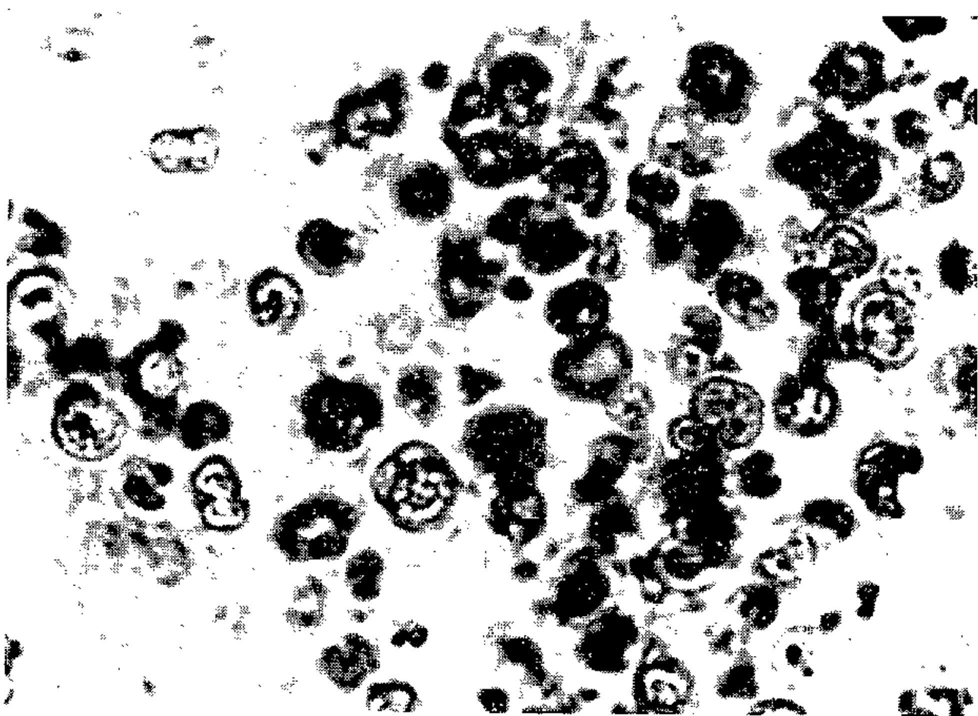
Fig. 4. — Coupe voisine de la précédente, colorée par noir Soudan B et carmin aluné, montrant l'abondance des cellules à urates dans le tissu adipeux royal.

Fig. 5 et 6. — Détail de la même préparation en lumière ordinaire et polarisée.

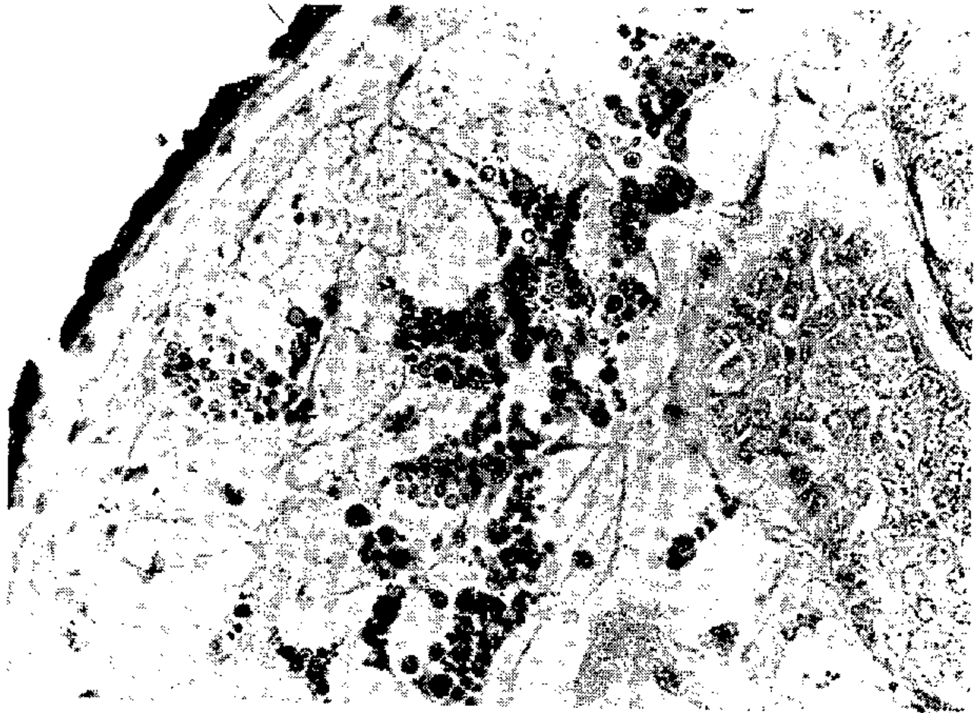
PLANCHE I.

1

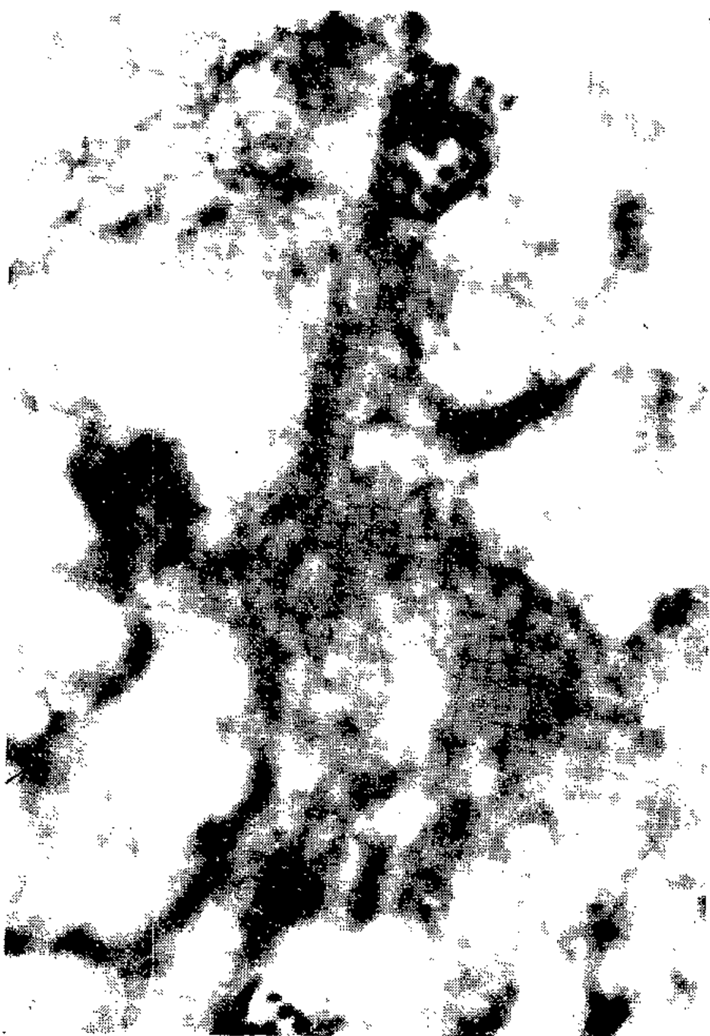




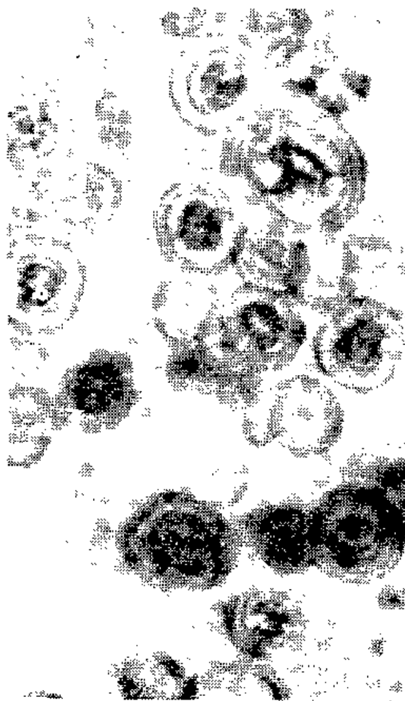
3



4



2



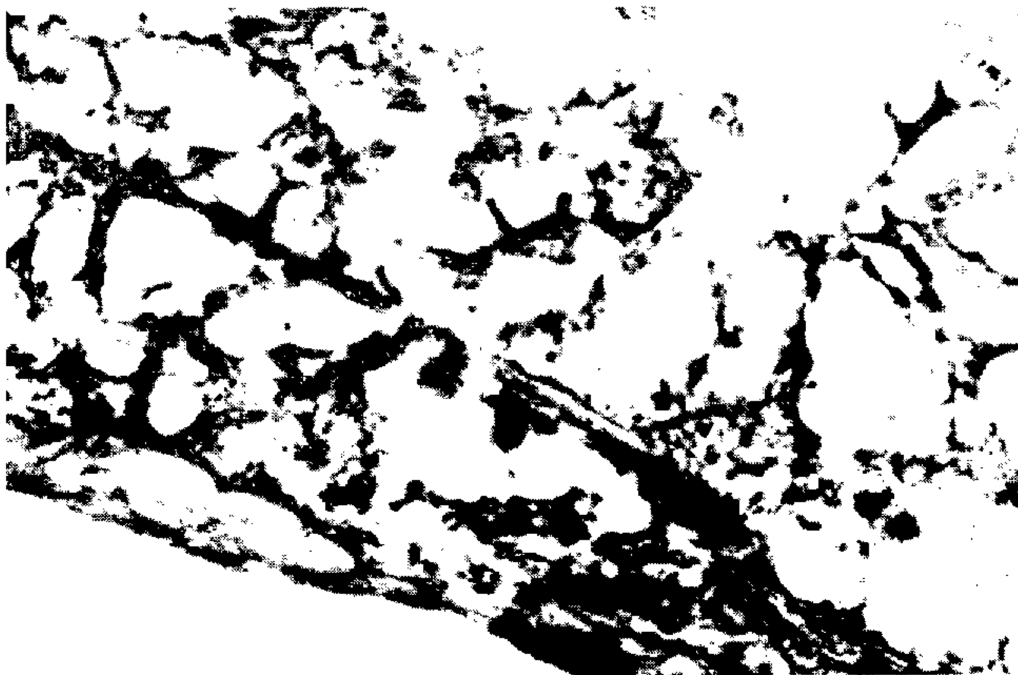
5



6

PLANCHE II.

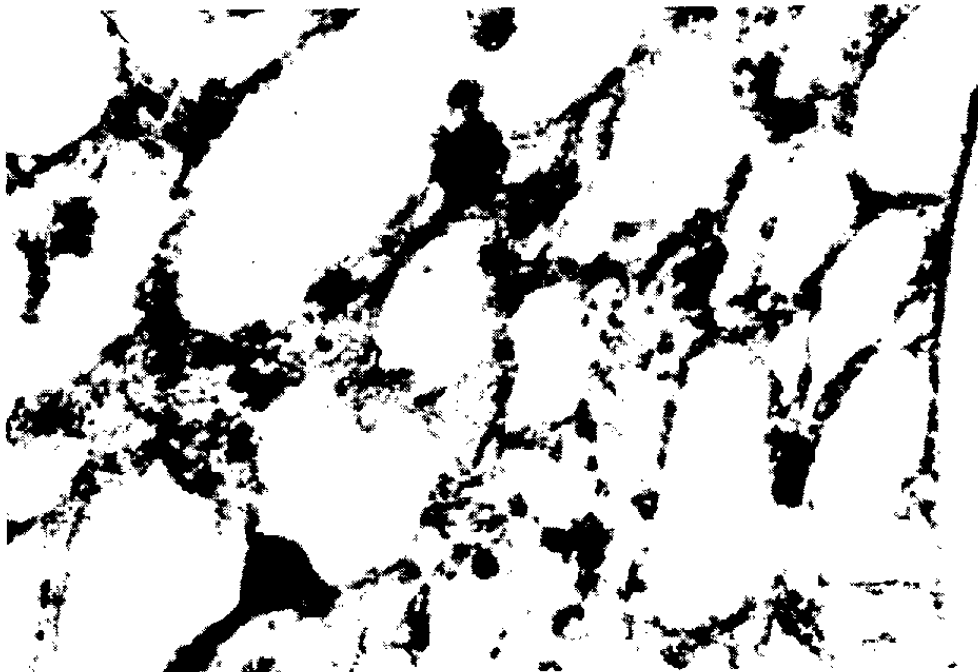
7



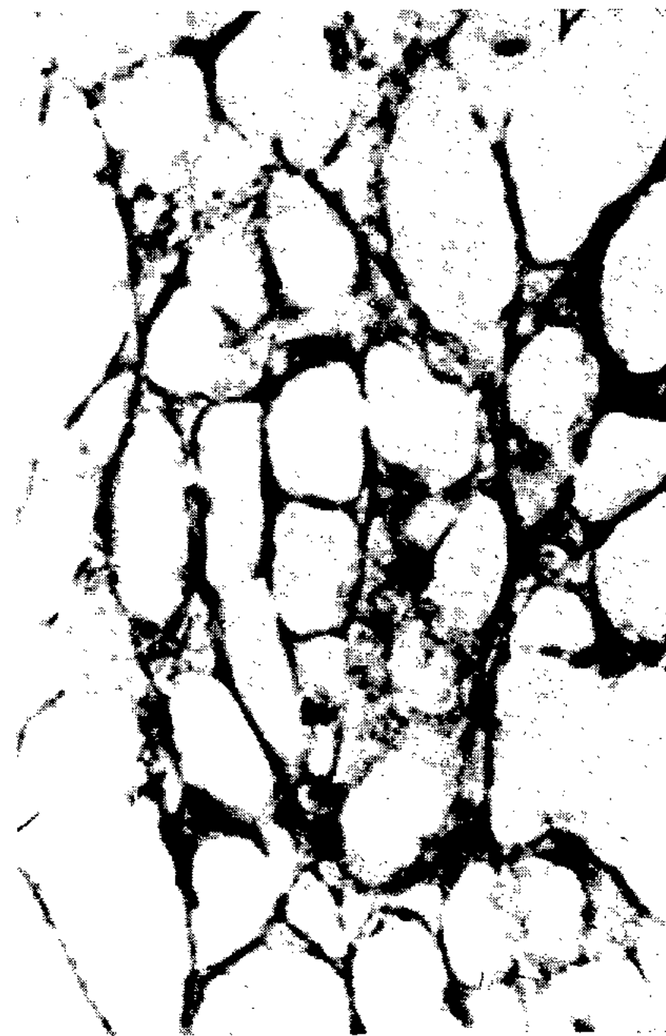
9



8



10



11

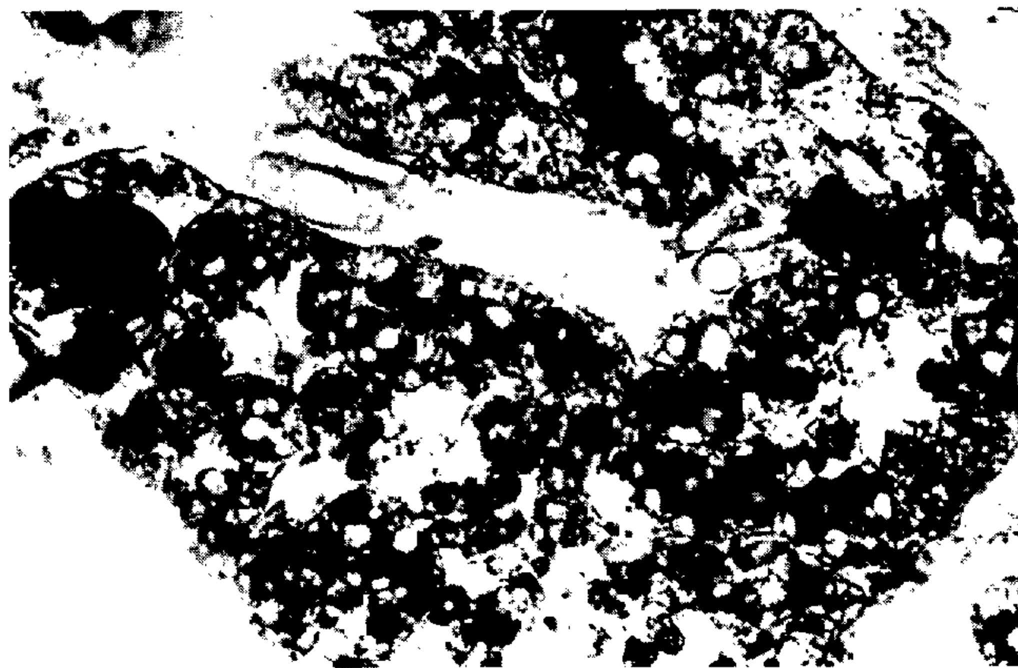


PLANCHE II.

Fig. 7. — Tissu adipeux royal, d'une jeune reine. Remarquer la présence des granules glycogéniques. Carnoy, acide periodique, Schiff.

Fig. 8. — Tissu adipeux royal, d'un jeune roi. Même technique et même grossissement. Montrant la présence de glycogène.

Fig. 9. — Tissu adipeux royal d'un roi âgé. Montrant les granules glycogéniques. Carnoy, A. P. S.

Fig. 10. — La même préparation, même technique avec contrôle par le maltose. Montrant la disparition des granules glycogéniques.

Fig. 11. — Tissu adipeux royal, d'une reine âgée. Flemming, hématoxyline, éosine. Remarquer la présence d'enclaves lipidiques.

A égalité d'âge, la teneur du tissu adipeux en inclusions variées présente des différences sexuelles, qui augmentent au fur et à mesure que se développe le tissu adipeux royal.

Chez les femelles, les cellules du tissu adipeux royal contiennent des organites qui ont l'aspect d'un véritable ergastoplasme. Les colorations par le bleu de toluidine et par le vert de méthyle-pyronine, avec contrôle par la ribonucléase, nous permettent d'affirmer que la basophilie de ce tissu est due à une forte teneur en ribonucléines. L'abondance de l'acide ribonucléique cytoplasmique chez la reine augmente avec le développement du tissu adipeux définitif (*fig.* 1 et 2).

Par contre, chez les sexués fonctionnels mâles, le cytoplasme des cellules adipeuses est toujours dépourvu de ribonucléines, même chez les rois âgés (*fig.* 3).

Le tissu adipeux royal contient, en outre, des inclusions basophiles qui diffèrent des ribonucléines et qui sont bien conservées après le traitement par la ribonucléase. Chez les Termites supérieurs ([1]), il s'agit de chromolipoïdes au sens large du terme, et il en est de même chez *Calotermes flavicollis.*

Les inclusions protidiques, qui sont assez abondantes, surtout au cours de la mue nymphale, et qui se présentent sous la forme de granules disposés entre les vacuoles graisseuses, diminuent d'abondance chez l'imago. Dans le tissu adipeux des jeunes sexués fonctionnels, on en trouve en faible quantité. Au cours du développement du tissu adipeux royal, elles disparaissent presque complètement chez les mâles. Elles augmentent au contraire, en volume et en nombre, chez les femelles au fur et à mesure que celles-ci avancent en âge.

Les urates apparaissent sous forme de petites sphérules biréfringentes dans les cellules à urates des larves. Plus l'animal avance en âge et approche de la mue imaginale, plus ces sphérules augmentent en volume et en nombre. Chez les imagos et les jeunes sexués fonctionnels, les sphérocristaux uriques sont à peu près en égales quantités dans les tissus adipeux du mâle et de la femelle. Mais une différence apparaît lorsque le tissu adipeux normal commence à se modifier et que le tissu adipeux royal se construit. Chez

les rois âgés, les cellules à urates occupent une fraction très importante du tissu adipeux (*fig.* 4) et les cristaux uriques, très nombreux, assez grands (*fig.* 5) et fortement réfringents (biréfringents) (*fig.* 6), atteignent leur maximum de développement.

Le glycogène apparaît dans les cellules adipeuses de *Calotermes flavicollis* dès la vie larvaire. Il se présente soit en petites inclusions situées dans les travées cytoplasmiques, soit en gros granules. Pendant la mue nymphale, on observe une baisse progressive de la teneur en glycogène qui atteint son minimum chez les nymphes; puis cette teneur augmente chez l'imago. Le tissu adipeux des jeunes couples de sexués fonctionnels est assez riche en glycogène (*fig.* 7 et 8). Au fur et à mesure que se constitue avec l'âge le tissu adipeux royal, le glycogène devient progressivement moins abondant chez les femelles, de sorte qu'il a complètement disparu chez la reine âgée. Chez le mâle, au contraire la teneur en glycogène augmente avec l'édification du tissu adipeux royal, si bien que les cellules adipeuses du roi âgé sont très riches en glycogène (*fig.* 9 et 10).

Contrairement au tissu adipeux royal des Termites supérieurs ([4]), qui est dépourvu de lipides figurés, l'examen du tissu adipeux frais ou traité par les différents réactifs généraux et spécifiques des corps gras, permet de constater, chez *Calotermes flavicollis* la présence d'enclaves lipidiques dans les cellules du tissu adipeux royal. Ces globules, qui contiennent des acides gras ainsi que des lipides neutres, sont beaucoup plus nombreux et volumineux dans le tissu adipeux normal que dans le tisssu adipeux royal. Ils noircissent fortement sous l'action du liquide de Flemming (*fig.* 11).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) N. Holmgren, *Kungl. Svenska. Vet. Akad. Hal.*, 44, 1909, p. 1-212.

(2) J. Feytaud, *Contribution à l'étude de Termite Lucifuge* (*Thèse*, 1912).

(3) P. P. Bonneville, *Recherches sur anatomie microscopique des Termites* (*Thèse*, 1936).

(4) M. Grabe et Ch. Noirot, *Bull. Soc. Zoll. Fr.*, 25, nos 5 et 5, 1961.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Organes sensoriels autoactifs dans le tégument de* Gymnarchus niloticus (*Poisson mormyroïde*). Note (*) de M. **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que les organes cutanés spécifiques (Knollenorgane de Franz), appartenant au système de la ligne latérale des Mormyrides (Poissons électriques africains), présentent une activité rythmique, de fréquence élevée (300 à 2 300 par seconde), qui peut être modulée par des stimulus électriques [2] et thermiques [3].

Le *Gymnarchus niloticus*, Poisson électrique africain, appartient à la famille des *Gymnarchidæ* voisine de celle des Mormyrides; il possède des organes cutanés semblables dont l'exploration fait l'objet de la présente Note.

En plaçant des électrodes d'argent sur la surface cutanée du Poisson partiellement émergé de l'eau, on recueille des potentiels rythmiques de quelques millivolts dont la fréquence varie selon la région entre 310

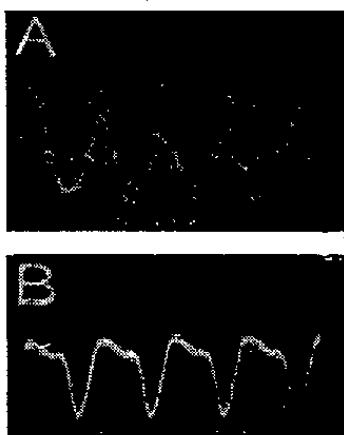


Fig. 1.
Tracés superposés de l'activité rythmique au niveau du tégument operculaire.
A. Enregistrement bipolaire permettant parfois d'annuler les activités cutanées par effet d'interférence. Lorsque cela se produit, comme dans un des balayages (tracé le moins ample et de forme et d'amplitude constantes), une faible fraction de la décharge électrique devient apparente.
B. Dérivation monopolaire dans la même région. La décharge électrique, de l'ordre de 305 par seconde (tracé épais), masque presque totalement les potentiels locaux (tracés fins).

et 340 par seconde. Chez l'animal intact, cette activité cutanée ne peut être démontrée qu'avec une position appropriée des électrodes (*fig.* 1 A) car l'activité permanente, de l'ordre de 3 à 5 V et de fréquence de 305 par seconde, des organes électriques caudaux de l'animal, peut masquer complètement ou partiellement les potentiels locaux cutanés (*fig.* 1 B et 2 A).

Les potentiels locaux sont plus faciles à enregistrer chez un animal dont les organes électriques sont déconnectés par une section spinale basse (*fig.* 2 B et C); on constate alors que la fréquence et l'amplitude sont très constantes pour une même région cutanée. Cependant, l'une et l'autre diminuent graduellement de la tête vers la queue et, de ce fait, on obtient dans les régions limitrophes des effets d'interférence (*fig.* 2 B).

Le tracé de la figure 2 B laisse deviner une composition multiple de ces ondes régulières; les composantes seraient de petits potentiels locaux qui proviendraient des organes d'une même région cutanée fonctionnant sur des fréquences voisines. La régularité de ces ondes fait penser à une organisation fonctionnelle périphérique, car cette activité rythmique est d'origine cutanée : effectivement, elle persiste après destruction du système nerveux central et même dans un lambeau de tégument isolé.

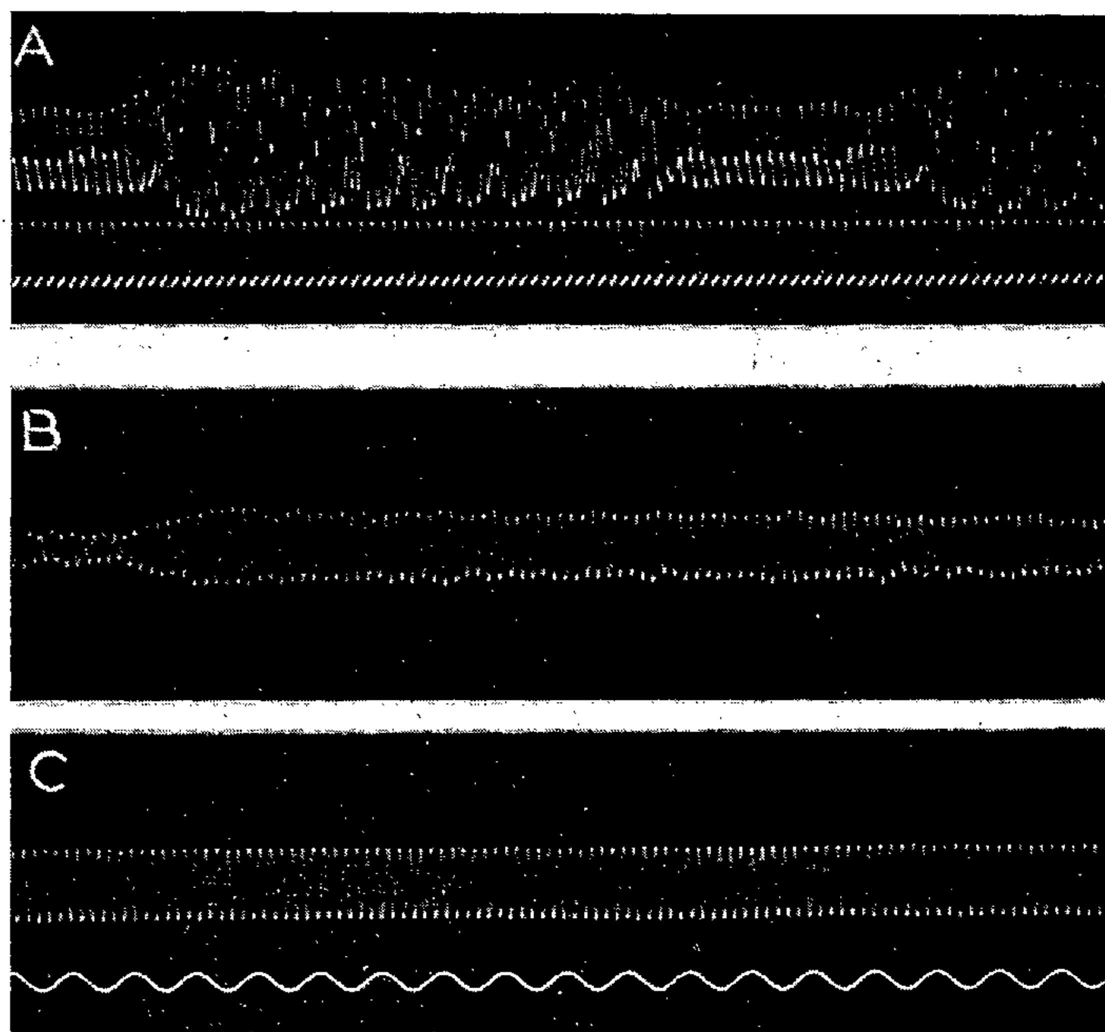


Fig. 2.

A. Enregistrements simultanés de l'activité cutanée interférant avec une fraction de la décharge (tracé du haut) et de l'activité pure des organes électriques (tracé du bas) du *Gymnarchus niloticus*.

B et C. Potentiels rythmés des organes cutanés après dénervation des organes électriques : dérivation monopolaire de la tête (C) et du corps au niveau anal (B).

Temps : 50 c/s.

Ces expériences nous ont également permis de constater que même un *Gymnarchus* « spinalisé » réagit aux objets métalliques. Ceci suggère que la décharge électrique n'est pas indispensable à l'animal pour la localisation des objets [(4), (5)]; apparemment, les champs électriques créés par les organes cutanés y suffisent.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) TH. SZABO, *Nature*, 194, 1962, p. 600.
(2) A. FESSARD et TH. SZABO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1859.
(3) A. FESSARD et TH. SZABO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2084.
(4) H. W. LISSMANN et K. E. MACHIN, *J. exp. Biol.*, 35, 1958, p. 451.
(5) R. E. MACHIN et H. W. LISSMANN, *J. exp. Biol.*, 37, 1960, p. 801.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie, Paris.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Déprivation sensorielle temporaire et potentiels évoqués corticaux chez le Lapin.* Note (*) de Mme **Annette Fourment** et M. **Jean Scherrer**, présentée par M. Léon Binet.

Les réponses électrocorticales de lapins élevés dans l'obscurité à des stimulus lumineux diffèrent des réponses habituelles aussi bien dans l'aire de projection spécifique, qu'en dehors de celle-ci. On constate en outre que les stimulus sonore et somesthésique déterminent dans l'aire visuelle des réponses différentes de celles habituellement observées. Le rôle d'une ambiance lumineuse normale dans la maturation fonctionnelle de l'écorce cérébrale est ainsi mis en évidence.

Un certain nombre de travaux, ont montré l'importance d'une déprivation sensorielle sur le développement du système nerveux : ils se sont essentiellement attachés aux côtés anatomique et psychologique du problème (*voir* Freedman et coll., 1961) (1). Nos investigations portent sur l'incidence qu'a une déprivation lumineuse temporaire sur le développement de l'électrogenèse corticale provoquée.

Les expériences faisant l'objet de la présente Note ont été réalisées sur quatre lapins élevés dans l'obscurité jusqu'à 4 à 6 mois. Chaque animal est examiné sans contention au cours de neuf séances séparées par des intervalles de quelques jours, tout d'abord dans son ambiance d'élevage, puis dans une ambiance lumineuse normale. La dérivation des activités électrocorticales est réalisée à l'aide de couples implantés d'électrodes transcorticales (TC) car on sait qu'une électrode corticale de surface peut recueillir en dérivation monopolaire des phénomènes ayant leur générateur à distance de cette électrode (Calvet, 1962) (2). Chaque couple est formé de deux fils d'argent de 0,3 mm, accolés et isolés sur toute leur longueur. Les extrémités des fils, dénudées et chlorurées, sont distantes de 2,5 mm. Des couples ont été implantés chez un même animal, dans les zones motrice, somesthésique et visuelle. L'enregistrement des réponses corticales au flash, au clic et à un choc électrique appliqué au niveau d'une patte antérieure est effectué sur oscillographe cathodique et par un système d'intégration (Calvet, 1958) (3).

Les réponses électrocorticales obtenues chez des animaux témoins sont de deux types : une stimulation lumineuse sonore ou somesthésique détermine dans l'aire de projection correspondante un potentiel évoqué classique de brève latence en même temps qu'elle provoque, sur l'ensemble du cortex, une réponse électrique plus tardive qui varie suivant le niveau de vigilance de l'animal (Fourment et Scherrer, 1962) (4).

Chez les animaux maintenus dans l'obscurité, on constate des modifications importantes des réponses électrocorticales lorsqu'on les examine dans leur ambiance d'élevage (*fig.* 1). Le potentiel évoqué visuel recueilli dans l'aire occipitale diffère de celui enregistré sur des animaux témoins : sa latence est plus grande et son amplitude moindre. En revanche, la réponse électrocorticale dérivée en dehors des aires de projection apparaît comme étant plus ample et de latence inférieure à celle des animaux témoins; elle ne fluctue guère avec les divers états de vigilance. La sti-

mulation électrique appliquée sur les téguments et la stimulation sonore déterminent chez les animaux élevés dans l'obscurité des réponses différentes de celles observées chez les témoins, en particulier dans la région occipitale où elles apparaissent très amples.

Lorsque l'animal élevé dans l'obscurité est placé dans une ambiance

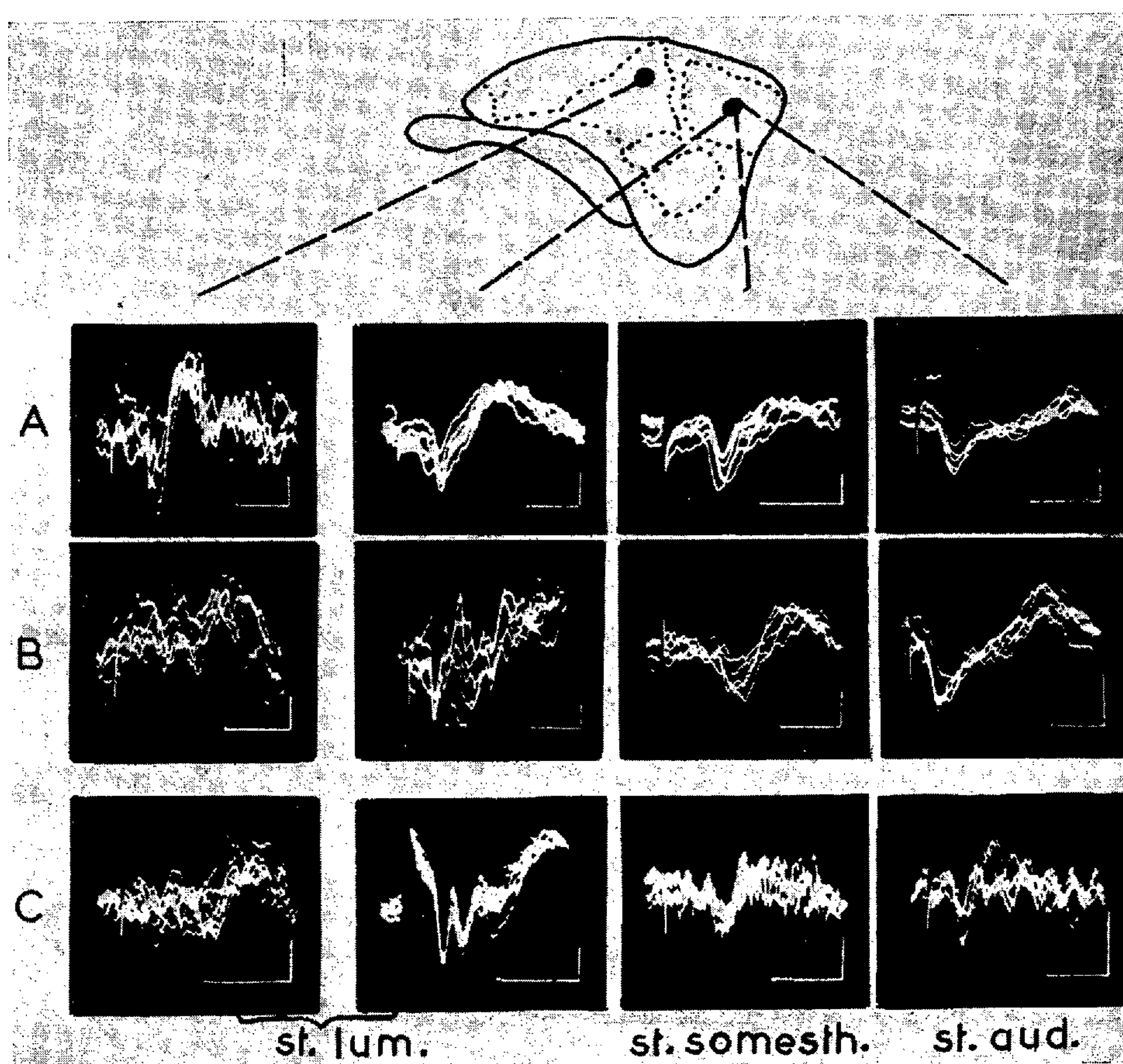


Fig. 1. — Réponses dérivées chez un lapin élevé dans l'obscurité par des électrodes transcorticales : stimulus lumineux, somesthésique et sonore. Réponses obtenues dans l'ambiance d'élevage (A), après 15 jours d'exposition à la lumière (B) et chez un animal témoin (C). Base de temps : 50 ms. Calibrage : 50 μV.

lumineuse habituelle, les réponses aux différents types de stimulus se transforment progressivement. Tout en se modifiant dès le premier jour, elles ne deviendront cependant analogues à celles des animaux témoins que vers le 15e jour d'exposition à la lumière.

Les résultats dont on vient de faire état indiquent que des animaux soumis depuis leur naissance à une déprivation sensorielle lumineuse mettent en jeu lors d'une stimulation d'afférences, des circuits neuroniques différents de ceux d'animaux élevés dans l'ambiance habituelle, bien que l'électrogenèse spontanée (Fourment, 1961) [5] ne soit que peu modifiée.

Il semble qu'en l'absence d'apprentissage sensoriel au stimulus lumineux, la projection des messages visuels ne se focalise qu'imparfaitement sur l'aire correspondante. Cette non focalisation perturbe l'organisation fonctionnelle des autres systèmes d'afférences néocorticales.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) S. J. FREDMAN, A. H. RIESEN, R. HELD, H. L. TEUBER et D. O. HEBB, *J. Nerv. Mental Dis.*, 132, 1961, p. 21-44.

(2) J. CALVET, *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 308-309.

(3) J. CALVET, *Méthodes d'intégration* (*Mém. Certif. d'Études électroradiologiques*), Fac. Méd., Paris (dactyl.), 1958.

(4) A. FOURMENT et J. SCHERRER, *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 342-343.

(5) A. FOURMENT, *Thèse Méd.*, Paris, 1961, 147 pages.

(Chaire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris, Centre de Recherches neurophysiologiques, Hôpital de la Salpêtrière.)

BIOLOGIE. — *Observations et expériences sur le réflexe d'autotomie chez* Clitumnus extradentatus *Br.* (*Insecte Chéleutoptère*). Note (*) de M. **Claude Bouchaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence d'un muscle trochantérien dans un plan parallèle au diaphragme hémostatique permet d'expliquer la section nette des nerfs et des trachées de la patte autotomisée. Le réflexe d'autotomie est un réflexe segmentaire sur lequel agit le cerveau dont l'absence entraîne une facilitation de 35 % environ.

L'autotomie de la patte, chez l'espèce *Clitumnus extradentatus* Br., s'effectue entre le trochanter et le fémur dont l'articulation est ankylosée. Bordage ([1]), en 1905, signala l'existence d'un niveau d'autotomie chez les Phasmes; récemment Possompès [([3]), ([4])] a précisé la structure cuticulaire de ce niveau ([3]) et a montré l'existence d'un appareil déclencheur constitué par deux languettes cuticulaires appartenant respectivement au trochanter et au fémur et associées par des fibres musculaires ([4]).

Des observations de coupes transversales de patte permettent la mise en évidence d'un muscle transversal, c'est-à-dire situé dans un plan perpendiculaire à l'axe général du membre. Ce muscle trochantérien est dans un plan parallèle au diaphragme hémostatique proximal. A l'état normal de repos, il décrit un arc de cercle lâche contre lequel sont accolées les trois ramifications nerveuses et les deux trachées qui traversent ensuite le diaphragme hémostatique proximal. L'insertion de ce muscle est très particulière puisqu'elle s'effectue sur deux points fixes situés aux deux extrémités d'un diamètre de la patte (*fig.* 1). Le fait que nerfs et trachées soient toujours parfaitement sectionnés lors de l'autotomie suggère l'hypothèse suivante : lorsque le muscle se contracte, l'arc de cercle qu'il décrit au repos tend vers une droite et l'on peut imaginer que par son brusque raccourcissement, il sectionne nerfs et trachées comme le ferait un fil mince soudainement tendu sur un diamètre de la cavité interne de la patte.

Les expériences de Bordage ([1]) ont montré que l'autotomie peut se produire par les moyens de stimulation les plus divers. Nous avons utilisé les stimulations électriques fournies par un neuro-excitateur qui permet de faire varier la tension ou voltage, les durées de passage du courant et la fréquence de ce courant. En piquant les deux électrodes d'acier poli dans le tibia, puis en faisant passer un courant électrique, l'autotomie s'obtient régulièrement chez les femelles adultes avec les valeurs suivantes : largeur, 5 ms; fréquence, 100 chocs/s; tension, 100 V. Il faut remarquer que, pour être efficace, le courant doit être très important.

Pour mettre en évidence l'existence d'un réflexe segmentaire, c'est-à-dire d'un réflexe dont le centre est dans le ganglion de la chaîne nerveuse en rapport avec la patte excitée, nous avons pratiqué une double section de la chaîne isolant ce ganglion. Après une telle intervention, les exci-

tations portées sur la patte produisent l'autotomie. Il suffit d'ailleurs de sectionner l'Insecte en avant et en arrière du ganglion pour obtenir un résultat identique en pinçant fortement la patte.

Le cerveau, bien que non indispensable, a cependant un rôle dans l'autotomie. En recherchant le seuil d'intensité nécessaire à la mani-

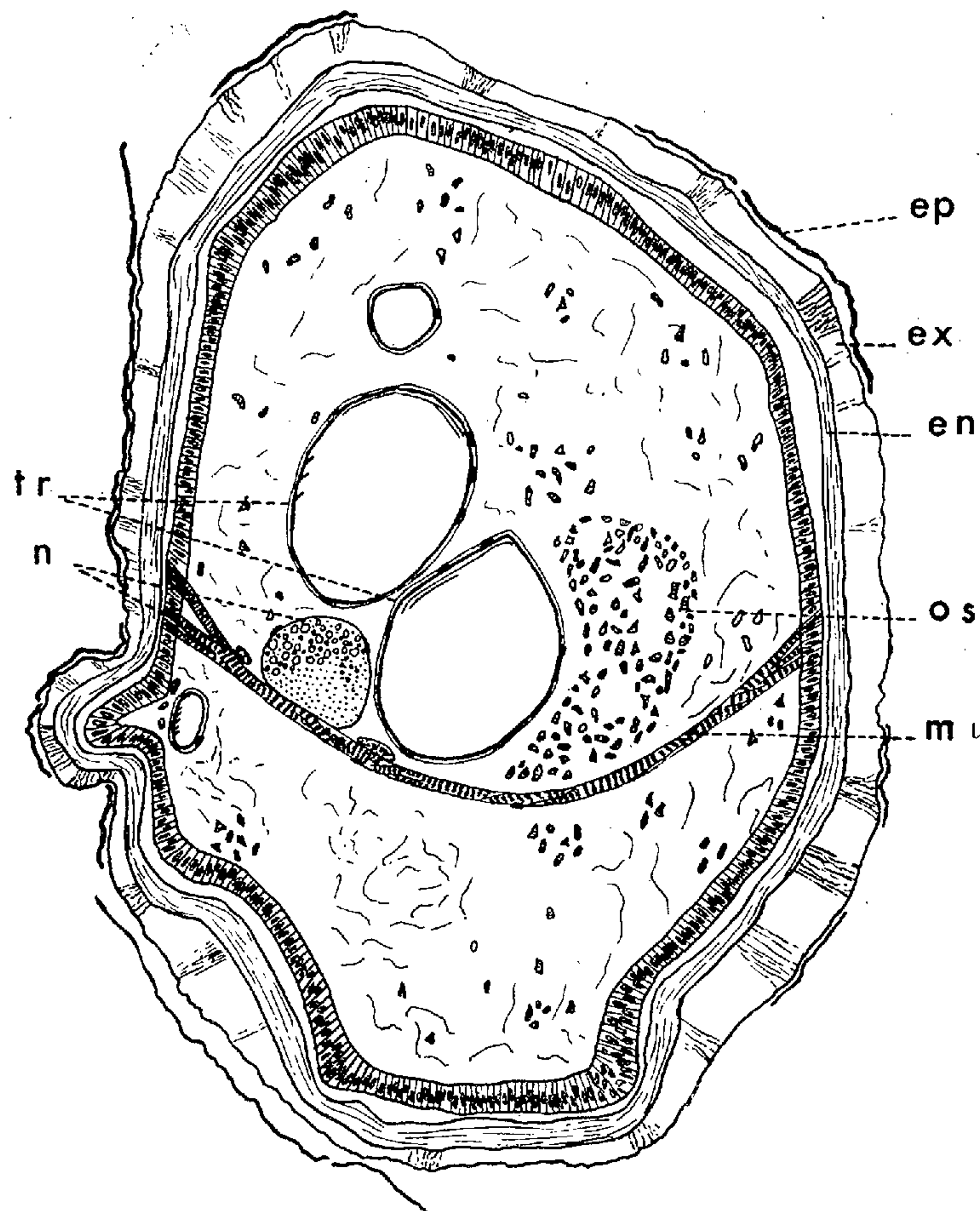


Fig. 1. — *Clitumnus extradentatus.* Coupe transversale du trochanter de la patte métathoracique droite. *en.*, endocuticule; *ep.*, épicuticule; *ex.*, exocuticule; *m. t.*, muscle transversal; *n.*, nerfs; *o. s.*, orifice du passage du sang; *tr.*, trachées.

festation de l'autotomie chez l'animal intact, puis chez le même animal décapité, on observe que le seuil passe de 100 à 65 V en moyenne. L'absence de cerveau entraîne donc une facilitation de l'ordre de 35 %.

Chez les Crustacés Décapodes, plusieurs auteurs ont provoqué l'autotomie sur des animaux dépourvus de cerveau et Piéron, en 1907, distinguait, chez le Crabe *Grapsus varius*, à côté de l'autotomie réflexe dépendant de la masse ganglionnaire ventrale, une autotomie psychique dépendant d'un centre cérébral (2).

Chez le Phasme *Clitumnus extradentatus*, la présence du cerveau n'est pas nécessaire à la manifestation de l'autotomie. Cependant, les expériences de décérébration montrent le rôle normalement inhibiteur du cerveau qui agit sur la rapidité d'exécution du réflexe par les centres inférieurs.

D'autre part, il est aisé de constater que l'autotomie se produit avec une facilité très variable : alors que des excitations très légères la provoquent chez certains animaux, des excitations très intenses ne donnent aucun résultat chez d'autres. Cette variabilité du phénomène peut être interprétée comme étant le résultat de l'influence du cerveau. L'opposition entre « autotomie psychique » et « autotomie réflexe » de Piéron semble abusive; il n'existe qu'une autotomie réflexe de nature segmentaire qui est normalement sous la dépendance modératrice du cerveau, donc reliée au psychisme de l'animal.

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) Bordage, *Bull. Sc. Fr. Belge*, 39, 1905, p. 307-354.
(2) Piéron, *Arc. Int. Phys.*, 1907, p. 110-121.
(3) Possompès, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3089.
(4) Possompès, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 574.

(*Laboratoire de Physiologie des Insectes,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE. — *La régénération des gonades chez la Némerte* Lineus ruber *Müller*. Note (*) de M. **Jacques Bierne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La Némerte *Lineus ruber* normalement alimentée régénère ses gonades après leur amputation complète en période d'activité sexuelle ou à maturité génitale.

Les gonades des *Lineidæ* sont des organes régulièrement distribués en deux rangées latéro-ventrales dans les espaces parenchymateux interdiverticulaires de l'intestin. Cette répartition pseudo-métamérique des organes génitaux ne permet pas de pratiquer leur résection à la fois élective et complète. Pour les éliminer en totalité, on est obligé de procéder à l'amputation de toute la région du corps qui différencie chaque année soient des sacs ovariens, soient des vésicules spermatogènes. Une telle intervention qu'on réalise aisément par section prégénitale au niveau de l'œsophage détermine l'ablation de la plus grande partie du ver dont il ne reste, après opération, que l'extrémité antérieure.

Jusqu'ici la plupart des auteurs qui ont étudié la régénération caudale à partir des têtes isolées par section œsophagienne n'ont pu observer la reconstitution des gonades dans le parenchyme interdiverticulaire de l'intestin restitué. Seul, M. Oxner ([1]) a signalé l'apparition de produits sexuels au cours de la régénération postérieure d'un tronçon prégénital de *Lineus lacteus* immature. Mais les observations du biologiste polonais ont fait ultérieurement l'objet de la part de Dawydoff ([2]) des plus expresses réserves. Quoi qu'il en soit, il demeure qu'aucun Mémoire ne fait mention de *la restitution des gonades des Némertiens après leur ablation complète tant en période d'activité sexuelle qu'à maturité génitale*. C'est à ce résultat que je suis parvenu chez *Lineus ruber* grâce aux récentes recherches de M. Gontcharoff [([3]), ([4])] sur les conditions d'élevage des *Lineidæ* au laboratoire.

La possibilité de nourrir les animaux opérés dès que la cicatrisation est terminée, constitue, en effet, un palliatif efficace à l'importante et grave mutilation qu'ils ont subie. Et les vers en régénération, au lieu de subir l'action dépressive du jeûne comme il en était dans les travaux antérieurs, présentent un métabolisme normal qui autorise la croissance.

Les expériences en cours, dont je ne consigne ici que les premiers résultats, sont conduites ainsi :

Les vers sont sectionnés sous le stéréo-microscope immédiatement en arrière de la bouche (*fig.* 1). Les têtes isolées sont placées, après contrôle, dans l'eau de mer filtrée contenue dans des cristallisoirs qu'on maintient en chambre froide à la température de 12°C; et les fragments postérieurs sont fixés afin de déterminer à quelle époque du cycle génital on a

pratiqué l'amputation. Quinze jours après l'opération, la cicatrisation étant achevée, les animaux reçoivent leur premier repas. Par la suite, ils sont régulièrement nourris deux fois par semaine.

Dans ces conditions, on assiste, parallèlement à la régénération postérieure, à une importante croissance des vers amputés (*phot.* I).

Les opérations ont porté sur des Némertes des deux sexes en période de gamétogenèse (*phot.* II), aux mois d'octobre et de novembre, et à maturité génitale, en décembre et janvier. Les processus de restitution se sont révélés constants dans tous les cas.

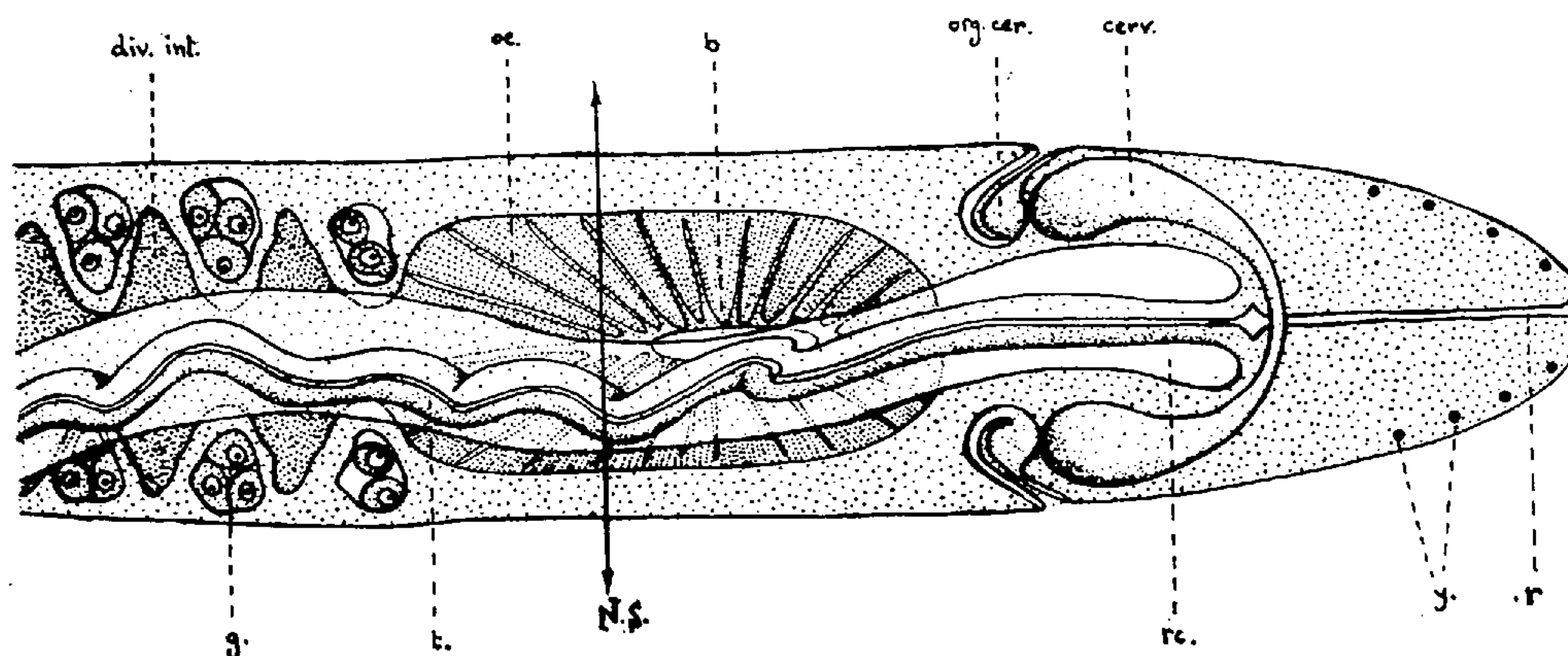


Fig. 1. — Organisation générale de *Lineus ruber* montrant le niveau de section N. S.; *b.*, bouche; *cerv.*, cerveau; *div. int.*, diverticule intestinal; *g*, gonade; *œ.*, œsophage; *org. cer.*, organe cérébral; *rc.*, rhynchocœle; *rd.*, rhynchodæum; *t.*, trompe; *y.*, yeux.

1° Deux mois après l'opération, la régénération postérieure est avancée. L'intestin restitué apparaît sous forme d'un tube épais de cellules régénératrices typiques (blastocytes), au cytoplasme encore basophile quoique les éléments soient déjà fonctionnels. De nombreuses mitoses intéressent tous les tissus de l'extrémité postérieure en régénération. Les diverticules intestinaux sont à peine esquissés; le parenchyme qui s'introduit entre la musculature sous-cutanée et l'intestin est très réduit.

2° Au quatrième mois de régénération, le tube digestif émet de nombreux cœca qui limitent des espaces interdiverticulaires néoformés par infiltration du parenchyme, tissu lâche aux éléments petits, polymorphes dont aucun n'apparaît encore caractéristique.

Explication de la planche hors texte.

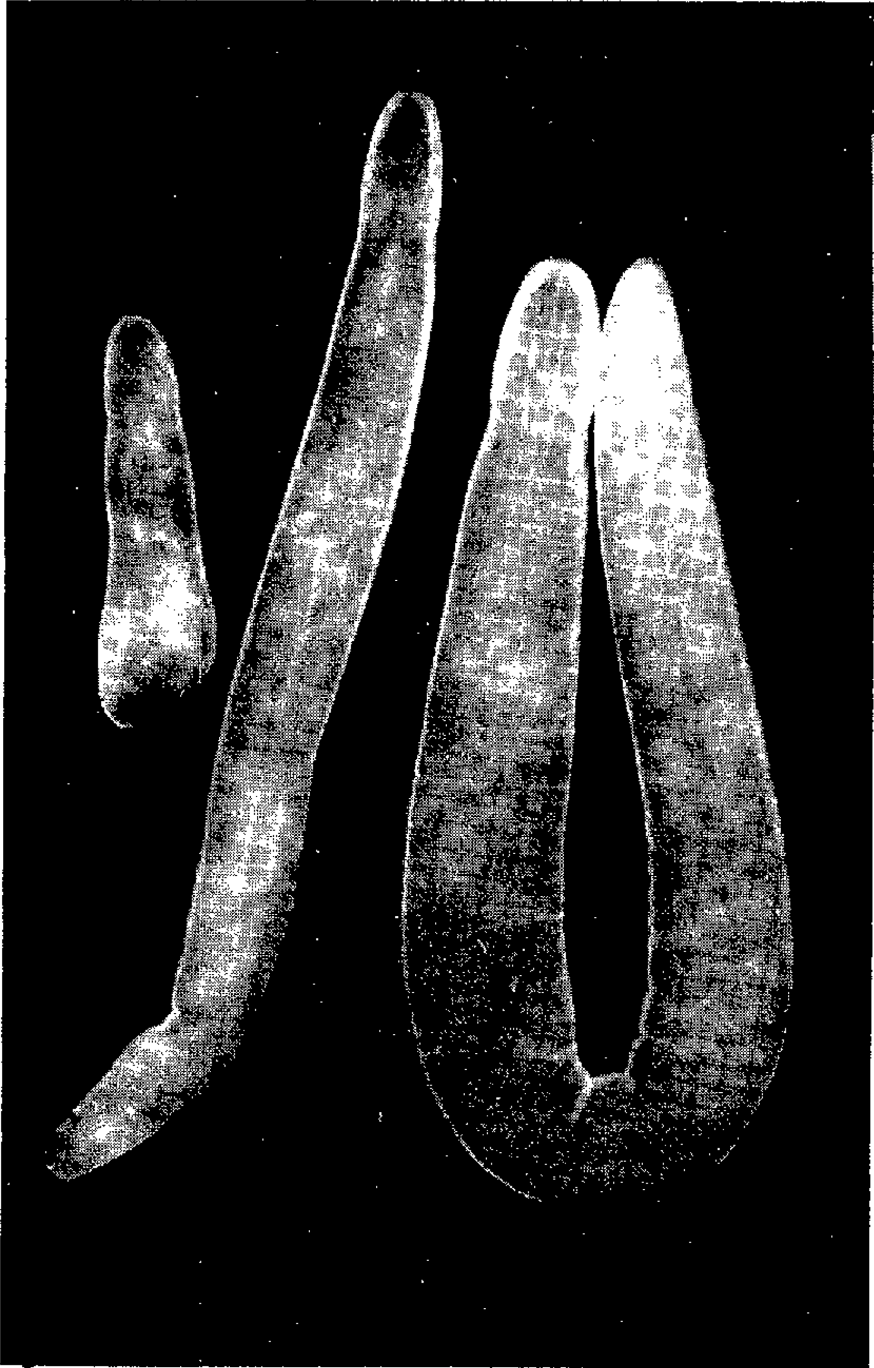
Phot. I. — Croissance régénératrice chez *L. ruber* alimenté. *De gauche à droite*, vers opérés depuis 1, 5 et 7 mois.

Phot. II. — État génital d'une femelle opérée le 3 novembre (fragment postérieur).

Phot. III. — Ovocytes néoformés chez la même femelle, au 5e mois de régénération.

Phot. IV. — Couronne de spermatogonies néoformées chez un mâle opéré le 2 janvier, fixé le 19 mai.

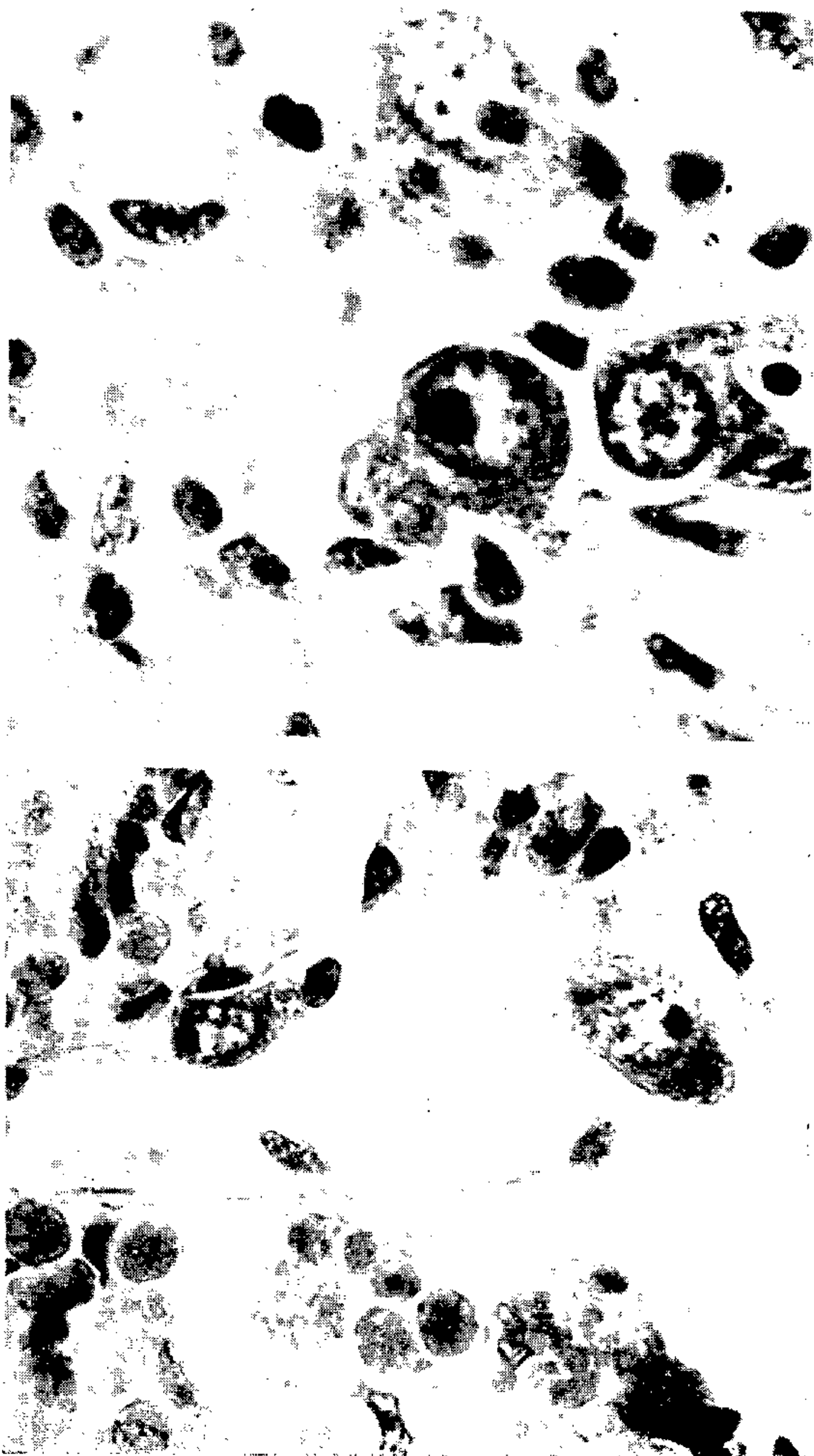
Phot. V. — Ovocytes néoformés dans l'axe de l'espace interdiverticulaire de l'intestin, au 6e mois de régénération.



1

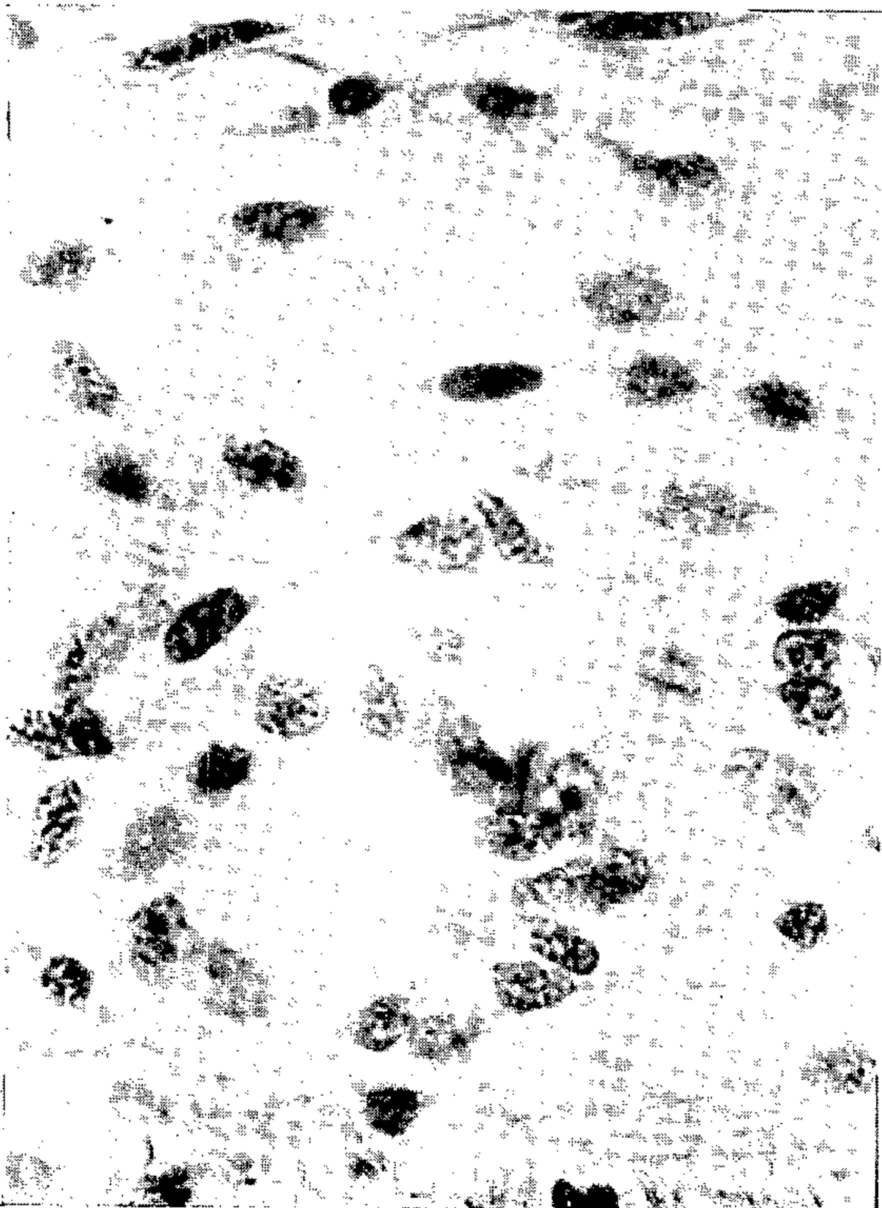


2



3

5



4

3° Le cinquième mois marque l'apparition des éléments génitaux. On reconnaît alors, dans le parenchyme des femelles, de gros noyaux aux différents stades de la prophase méiotique et déjà, quelques ovocytes facilement identifiables (*phot.* III) au cytoplasme basophile en prévitellogenèse. L'ovaire ne semble pas encore structuré. Par contre, chez les mâles, si les éléments germinaux ne présentent pas de caractères morphologiques particuliers, la répartition des spermatogonies en une couronne localisée dans chacun des espaces interdiverticulaires de l'intestin (*phot.* IV) permet de reconnaître les futurs testicules.

4° Chez les femelles, les ovocytes gagnent par la suite l'axe des espaces interdiverticulaires (*phot.* V) et le parenchyme s'organise autour d'eux, différenciant un ovariole tel que le décrit M. Gontcharoff [5] au cours de l'ovogenèse normale. De leur côté, les spermatogonies mâles entrent dans une phase de repos qui est la règle chez les *Lineidæ*, au printemps et en été.

L'étude ultérieure des *Lineus* régénérés, conservés et nourris au laboratoire, établira si les gonades néoformées sont capables de produire des gamètes fonctionnels. Et une exploration plus poussée permettra peut-être de répondre aux questions qui se posent au terme de cette Note : Une section plus antérieure, prébuccale, voire cérébrale, conduit-elle à l'obtention de vers aptes à la gametogénèse ? Quels éléments totipotents, que l'étude morphologique seule ne semble pas déceler, sont à l'origine de la nouvelle lignée germinale ?

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 1168.
(2) *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 76, 1942, p. 58-141.
(3) *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 10, 1948, p. 75-78.
(4) *Ann. New-York Acad. Sc.*, 77, 1959, p. 93-95.
(5) *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 13, 1951, p. 149-235.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Reims.*)

BIOLOGIE. — *Étude de la période de latence dans la réaction phototropique de* Locusta migratoria migratorioïdes (*phase* gregaria). Note (*) de M. **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans des conditions physiques constantes et en dehors des perturbations liées aux mues, la période de latence qui mesure la réactivité du Criquet migrateur à l'égard de la lumière croît au cours des stades larvaires et imaginaux. Des différences liées au sexe apparaissent uniquement chez les adultes, les femelles s'avèrent moins réactives. Nous montrons que chez les larves, la période de latence croît proportionnellement à l'épaisseur de la cuticule ocellaire. Cette relation ne persiste pas après la mue imaginale.

Les caractéristiques du comportement phototropique des insectes sont fonction de deux grandes catégories de facteurs distinguées par Viaud ([5]) qui fit à ce sujet un important et utile travail de clarification. Ce sont d'une part, les *facteurs externes* : intensité, longueur d'onde et plan de polarisation du stimulus lumineux; température ambiante, etc., et d'autre part les *facteurs internes* qui dépendent de l'animal lui-même : sensibilité photique d'origine structurale et fonctionnelle, âge, sexe, état de nutrition, niveau d'excitation des centres nerveux, patrimoine génétique, etc. Nous étudions ici l'influence de l'âge des animaux sur leur réactivité phototropique en liaison avec les différences structurales de la cuticule ocellaire.

Résultats expérimentaux :

Stades.	Période de latence PL (s.).	Épaisseur de la culture ocellaire (μ).	Taux d'accroissement de la cuticule ocellaire T.	Rapport $\frac{PL}{T}$.
1er stade	16,60	13,50	1,000	16,60
2e »	25,20	20,25	1,500	16,80
3e »	34,60	28,20	2,088	16,57
4e »	48,70	41,40	3,066	15,88
5e »	68,20	55,80	4,133	16,50
Ad. ♂ non mûrs	93,30	210,15	15,566	5,99
Ad. ♀ »	201,50	210,15	15,566	12,94
Ad. ♂ mûrs	105,00	210,15	15,566	6,74
Ad. ♀ »	275,00	210,15	15,566	17,66

Les expériences relatées ci-dessus ont été réalisées en chambre noire dans des conditions physiques constantes : température ambiante, 28-29°C; éclairement lumineux, 50 lux; faisceau horizontal de lumière froide, blanche et parallèle; temps d'adaptation préalable à l'obscurité, 4 h. Elles ont porté sur les divers stades larvaires et imaginaux de *Locusta migratoria migratorioïdes* (R. et F.) des deux sexes (phase *gregaria*). Les âges, rigoureusement définis et choisis de façon à éviter les effets de la mue, sont les suivants : 1er, 2e, 3e et 4e stades de trois jours, 5e stade de 5, 6 jours,

adultes non mûrs de 12 à 30 jours, adultes mûrs de 30 à 50 jours. Ces âges sont évalués à compter de l'éclosion (1er stade) ou de la mue précédente. La réactivité phototropique de ces insectes est caractérisée par la *période de latence* qui mesure le temps écoulé entre le dépôt de l'animal sur la table d'expérience, face à la source lumineuse, et son départ vers celle-ci. Vingt-cinq animaux au moins sont utilisés dans chaque expérience.

On constate que :

1° la période de latence croît au cours des stades successifs de l'évolution du Criquet migrateur;

2° des différences liées au sexe apparaissent uniquement chez les adultes, les femelles étant moins réactives que les mâles;

3° ces différences augmentent avec l'âge des imagos.

Notre première constatation est difficilement conciliable avec ce que nous savons des effets des phénomènes de maturation nerveuse. Ceux-ci, tout au long de la vie larvaire et des premières semaines de la vie imaginale, affectent le système périphérique de réception (œil et ocelle) et le système central de conduction et d'intégration (lobe optique et protocérébron); ce qui se traduit entre autre par une amélioration des facultés d'orientation (non publié). Aussi pour expliquer cet affaiblissement de la réactivité nous avons étudié les variations de l'épaisseur de la cuticule ocellaire qui peut, en effet, jouer le rôle de filtre à l'égard du flux lumineux excitant les récepteurs ocellaires. Or nous savons que le niveau de l'excitation ocellaire conditionne l'état tonique du système nerveux et par là même la réactivité aux stimulations externes [Cassier, 1962 (sous presse)]. Les mesures sont effectuées sur des coupes histologiques transversales du complexe oculo-ocellaire de *Locusta*. Aucune différence en rapport avec le sexe n'est à signaler. Le taux d'accroissement T de cette cuticule est évalué en prenant comme valeur unitaire l'épaisseur de la cuticule ocellaire au 1er stade larvaire. Si nous faisons le rapport suivant : période de latence/Taux d'accroissement = PL/T nous obtenons une grandeur homogène à un temps qui n'est autre que la période de latence que présenteraient les criquets des divers stades larvaires si l'épaisseur de leur cuticule ocellaire était constante et égale à celle des larves du 1er stade. Les résultats obtenus, reportés dans le tableau ci-dessus montrent que :

1° cette période de latence théorique est constante au cours des cinq stades larvaires. Autrement dit, chez les larves, en dehors des mues, la période de latence vraie est directement proportionnelle à l'épaisseur de la cuticule ocellaire. Celle-ci a donc bien un rôle de filtre absorbant. Pour une intensité lumineuse donnée, l'excitation ocellaire est d'autant plus faible que la cuticule est plus épaisse;

2° cette proportionalité ne persiste plus après la mue imaginale. La période de latence théorique calculée en tenant compte de cette rela-

tion (258,40 s.) est généralement supérieure aux périodes de latence vraies qui, elles, dépendent du sexe et de l'état de maturité. L'état hormonal (non publié) influe énormément sur la réactivité des adultes à la suite nous semble-t-il d'une action sur le système nerveux.

(*) Séance du 18 juin 1962.
(1) P. CASSIER, *Bull. Soc. Zool.*, 85, 1960, p. 165-174.
(2) R. CHAUVIN, *Bull. Soc. Zool.*, 66, 1941, p. 27-32.
(3) P.-P. GRASSÉ, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 56, 1922, p. 545-578.
(4) P.-P. GRASSÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 89, 1923, p. 898-900.
(5) G. VIAUD, *Le phototropisme animal*, Strasbourg, Paris, 1938.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

BIOLOGIE. — *Effets de l'ablation des* corpora allata *larvaires sur le développement ovarien de* Pieris brassicae *L.* (*Lépidoptère*). Note (*) de Mme **Antoinette Karlinsky**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ablation des *corpora allata* effectuée au cours du 5e stade larvaire chez *Pieris brassicæ* entraîne un arrêt de la vitellogenèse chez l'imago, suivi de la dégénérescence des follicules ovariens.

L'analyse de la commande endocrine de l'ovogenèse chez les Insectes a déjà suscité de nombreux travaux; les données sont encore partielles, les résultats contradictoires.

Chez la plupart des espèces étudiées, notamment chez l'Hétéroptère *Rhodnius prolixus* (Wigglesworth), l'Orthoptère *Melanoplus differentialis* (Weed-Pfeiffer), le Dictyoptère *Leucophæa maderæ* (Scharrer) et le Coléoptère Dytiscide *Macrodytes* (Joly), on a pu démontrer que la croissance et la maturation des ovocytes nécessitent l'existence d'un facteur endocrine issu des *corpora allata.*

En revanche, Bouhniol ([1]) constate que l'allatectomie effectuée chez la larve du Lépidoptère *Bombyx mori* n'empêche pas l'imago de pondre des œufs normalement féconds. On a également pu constater une complète indépendance du développement ovarien par rapport à l'hormone juvénile des *corpora allata* chez les Phasmides *Carausius morosus* (Pflugfelder) et *Sipyloidea sipylus* (Possompès).

Chez le Diptère *Calliphora erythrocephala* enfin, l'ablation du *corpus allatum* chez l'imago entraîne l'arrêt de la croissance des ovocytes (Thomsen, 1940) ([2]). Cependant, la même opération pratiquée sur la larve de la même espèce n'empêche pas le déroulement complet de l'ovogenèse après la métamorphose (Possompès, 1955) ([3]).

Malgré la similitude des résultats obtenus en expérimentant sur la larve de *Bombyx* et sur celle de *Calliphora,* il est à remarquer que nous sommes en présence de cas très différents. Chez *Bombyx,* en effet, la vitellogenèse est très précoce : tous les œufs sont parvenus à maturité lors de l'émergence, le papillon ne s'alimentant pas. Tout au contraire, la mouche de *Calliphora* présente un ovaire encore peu développé au moment de l'éclosion; elle devra se nourrir activement durant plusieurs jours avant de pouvoir pondre.

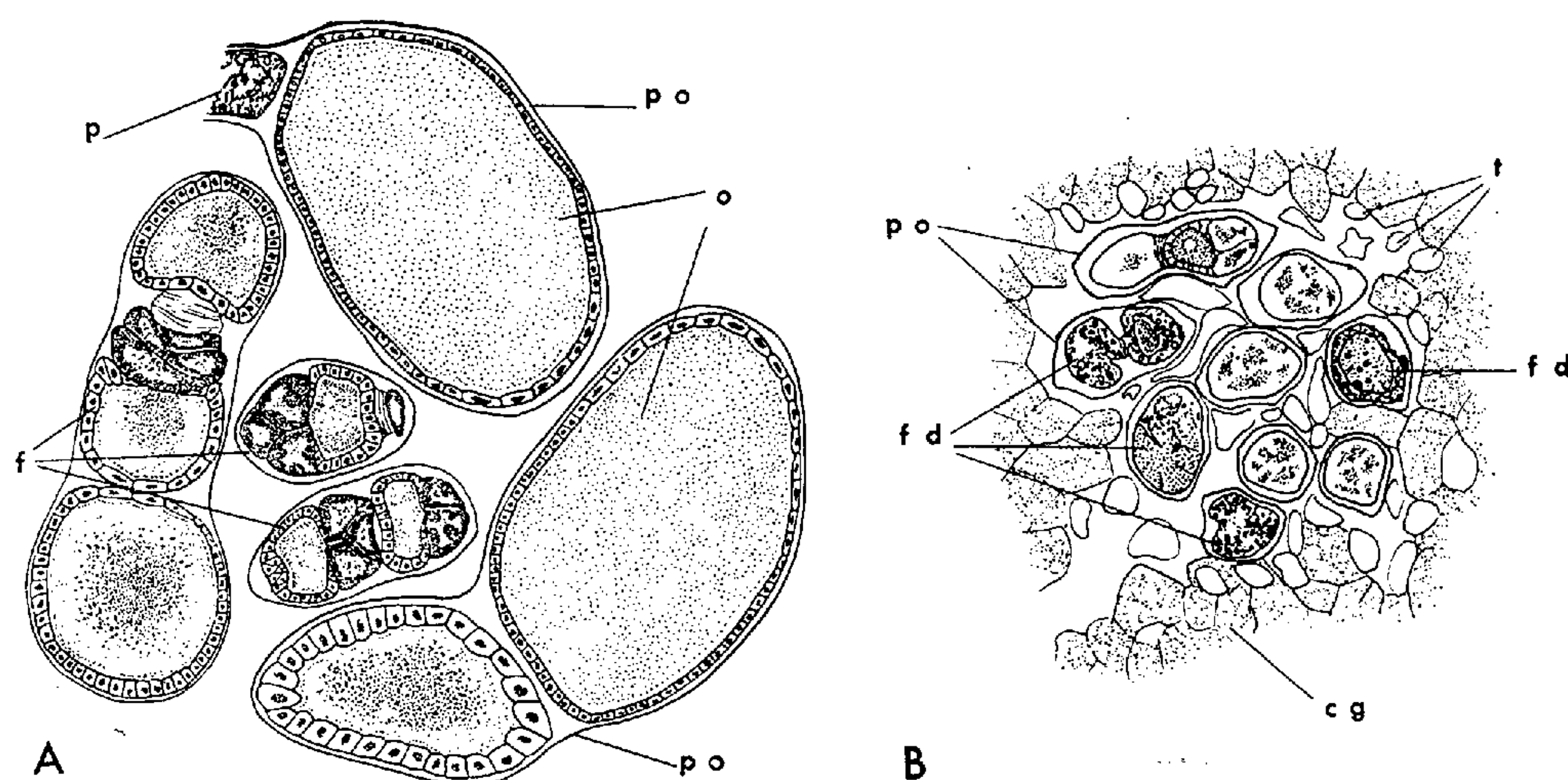
Il était intéressant dans ces conditions d'étudier l'influence de l'hormone juvénile sur le déroulement de la vitellogenèse chez un Lépidoptère à alimentation imaginale. Nous avons choisi pour nos recherches *Pieris brassicæ.* Chez cet Insecte, l'ovaire se développe assez tardivement : à la fin du 5e et dernier stade larvaire, la chenille présente un ovaire extrêmement réduit; sans aucune trace de vitellogenèse. Celle-ci est à peine amorcée à l'éclosion imaginale; dans nos conditions d'élevage, il

faudra au papillon 6 à 8 jours d'alimentation avant que ne débutent les pontes.

L'ablation des *corpora allata*, toujours effectuée au cours du 5e stade larvaire, peu après la 4e mue, n'a pu être réalisée électivement; les *corpora cardiaca*, très proches des *corpora allata* qu'ils englobent plus ou moins, ont été partiellement enlevés en même temps.

Les pièces opératoires étaient immédiatement contrôlées au microscope après coloration légère au bleu de méthylène.

Sur plus de 100 larves opérées dans les conditions précitées, 9 seulement ont pu franchir les étapes successives des mues nymphale et imaginale. L'ablation des *corpora allata* n'a pas sensiblement affecté la durée de leur évolution.



Pieris brassicæ. — Coupes de l'ovaire :

A. Femelle normale n'ayant pas encore pondu, sacrifiée au 6e jour de la vie imaginale. *f*, follicules à diverses étapes de leur croissance; *o*, ovocytes proches de la maturité; *p*, pédicelle d'un ovariole; *po*, paroi des ovarioles (« *tunica propria* »).

B. Femelle allatectomisée au 5e stade larvaire, sacrifiée au 10e jour de la vie imaginale. *cg*, corps gras; *fd*, follicules en dégénérescence; *po*, paroi des ovarioles; *t*, trachée.

Quatre des opérés arrivés au terme de leurs métamorphoses ont donné naissance à des imagos femelles. Chacune de ces femelles a été élevée en compagnie de mâles et pourvue en nourriture (eau miellée).

Une des femelles, chez qui, après examen des pièces opératoires, l'ablation semblait n'être qu'unitérale, a pondu une vingtaine d'œufs le 11e jour puis est morte.

Les trois autres femelles ont vécu de 10 à 14 jours. Aucune d'entre elles n'a pondu. La dissection a montré chez toutes trois un ovaire tout à fait infantile. Chez les témoins, la vitellogenèse déjà amorcée à l'éclosion se poursuit rapidement (des femelles âgées de 2 à 3 jours peuvent déjà contenir une trentaine d'œufs mûrs à chorion formé); chez les femelles dépourvues de *corpora allata*, au bout de 14 jours de vie imaginale, la taille des ovarioles est inférieure à celle atteinte chez des femelles normales, âgées de quelques heures et ne s'étant pas encore alimentées.

L'étude histologique de ces animaux est en cours. En première analyse, on peut noter que l'ovaire des femelles allatectomisées présente de nombreux ovocytes en dégénérescence (*fig.* 1, B); il semble y avoir involution des follicules ayant atteint un certain degré de développement au moment de l'émergence, les cellules nourricières étant les premières atteintes. Le corps gras de ces mêmes femelles est abondant, alors que, chez une femelle témoin, il est en grande partie résorbé.

Chez *Pieris brassicæ*, contrairement aux faits observés chez *Bombyx mori*, l'ablation des *corpora allata* larvaires entraîne donc le blocage de la vitellogenèse chez l'imago. Il n'est pas surprenant *a priori* de voir des animaux à biologies alimentaires aussi différentes que peuvent l'être celles de *Pieris* et de *Bombyx* répondre à l'allatectomie de façon divergente : l'élaboration du vitellus implique en effet la mobilisation de matériaux alimentaires provenant des substances ingérées ou des réserves accumulées.

Cependant, la même opération pratiquée à un stade comparable chez *Pieris* et chez *Calliphora* aboutit à des résultats radicalement opposés, malgré les analogies que présente la biologie alimentaire de ces deux espèces. Rappelons cependant que le régime de l'imago de *Pieris* comprend uniquement des glucides.

Les facteurs alimentaires sont loin d'être seuls en jeu; on peut notamment évoquer la possibilité d'une régulation des phénomènes endocrines dans certains cas d'allatectomie précoce : «...on peut concevoir que, à la faveur du bouleversement nymphal, l'organisme parvient à un équilibre physiologique nouveau dans lequel la déficience endocrine provoquée se trouve, à quelques perturbations près, compensée du point de vue fonctionnel » (Possompès).

Le développement des ovaires obéit probablement chez tous les Insectes à une loi fondamentale commune. Mais les phénomènes sont complexes, et une conception d'ensemble permettant l'insertion des diverses données dans un schéma cohérent reste à établir.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) J. J. BOUHNIOL, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 388.
(2) E. THOMSEN, *Nature*, 145, 1940, p. 28.
(3) B. POSSOMPES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2001.

(*Laboratoire de Physiologie des Insectes, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Sur l'existence de cellules neurosécrétrices dans les ganglions cérébroïdes des* Lineidæ (*Hétéronémertes*). Note (*) de M. **Henri Lechenault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On a mis en évidence dans les ganglions cérébroïdes de *Lineus longissimus* (Gunnerus), *Lineus ruber* (Müller), *Lineus viridis* (Johnston) et *Lineus lacteus* (Montagu) des cellules neurosécrétrices et des voies de cheminement du produit de neurosécrétion à l'intérieur du neuropile central. Les cellules glandulaires de l'organe cérébral étroitement annexé aux ganglions cérébroïdes, semblent présenter un cycle sécrétoire totalement indépendant.

Les ganglions cérébroïdes (*fig.* 1, *snc*) des *Lineidæ* sont formés de deux masses principales de part et d'autre du rhynchodeum (*fig.* 1, *rd.*) réunies par des commissures dorsale (*fig.* 1, *cd.*) et ventrale. Les organes cérébraux (*fig.* 1, *org. cer.*) sont en relation par un épais tractus nerveux avec les ganglions cérébroïdes. Accolés dorsalement à ceux-ci, ils sont formés de cellules glandulaires et nerveuses qui entourent l'extrémité proximale aveugle (*fig.* 1, *oo.*) du canal cilié céphalique (*fig.* 1, *cc.*). La partie distale (*fig.* 1, *of.*) du canal débouche dans les fentes céphaliques latérales (*fig.* 1, *fc.*).

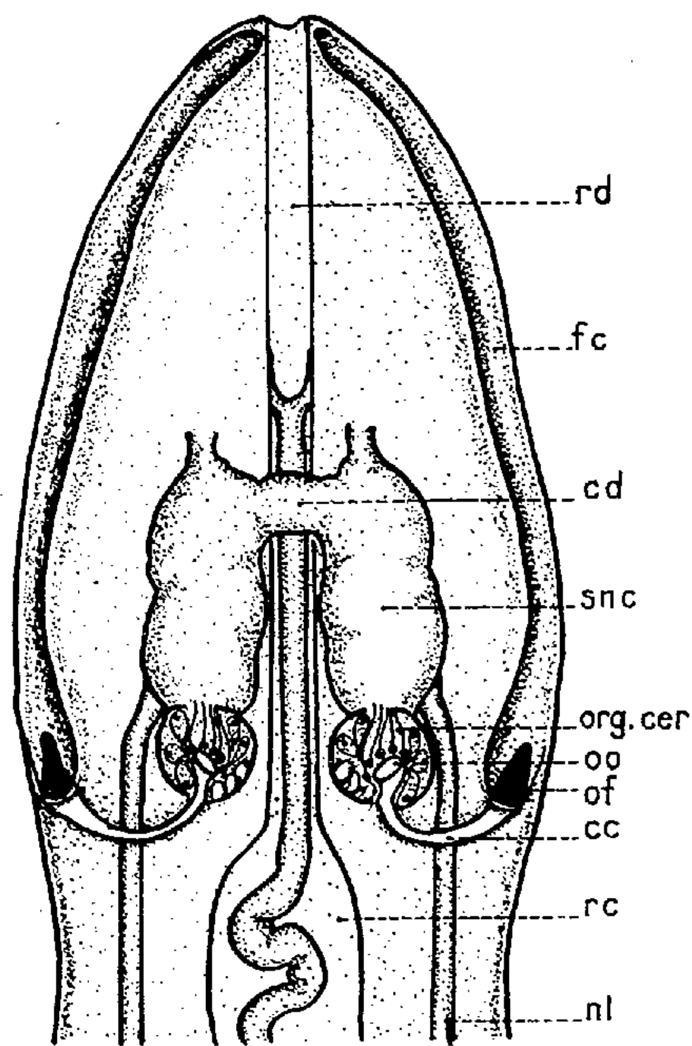


Fig. 1. — Représentation schématique de la région céphalique d'un *Lineidæ*. *cc.*, canal céphalique; *cd.*, commissure dorsale; *fc.*, fente céphalique; *nl.*, nerf latéral; *of.*, extrémité distale du canal céphalique; *oo.*, extrémité proximale du canal céphalique; *org. cer.*, organe cérébral; *rc.*, rhynchocœle; *rd.*, rhynchodæum.

Dans les ganglions cérébroïdes on peut reconnaître quatre types de cellules ganglionnaires ([1]) : Les cellules du type 1 pauvres en cytoplasme, les cellules du type 2 et 3 pyriformes, plus grandes, les cellules du type 4 en petit nombre de grande taille, arrondies et entourées d'un réseau de

fibres conjonctives (*fig.* 2). Ces cellules ganglionnaires envoient leur prolongement axonique dans un neuropile fibrillaire central (*fig.* 2, *np.*).

Chez les *Lineidæ* étudiés, *Lineus longissimus* (Gunnerus), *L. ruber* (Müller), *L. viridis* (Johnston), *L. lacteus* (Montagu), la mise en œuvre des colorations signalétiques classiques de la neurosécrétion (fuchsine paraldéhyde suivant Gabe, hématoxyline chromique de Gomori, Azocarmin) permet de mettre en évidence dans les cellules ganglionnaires des

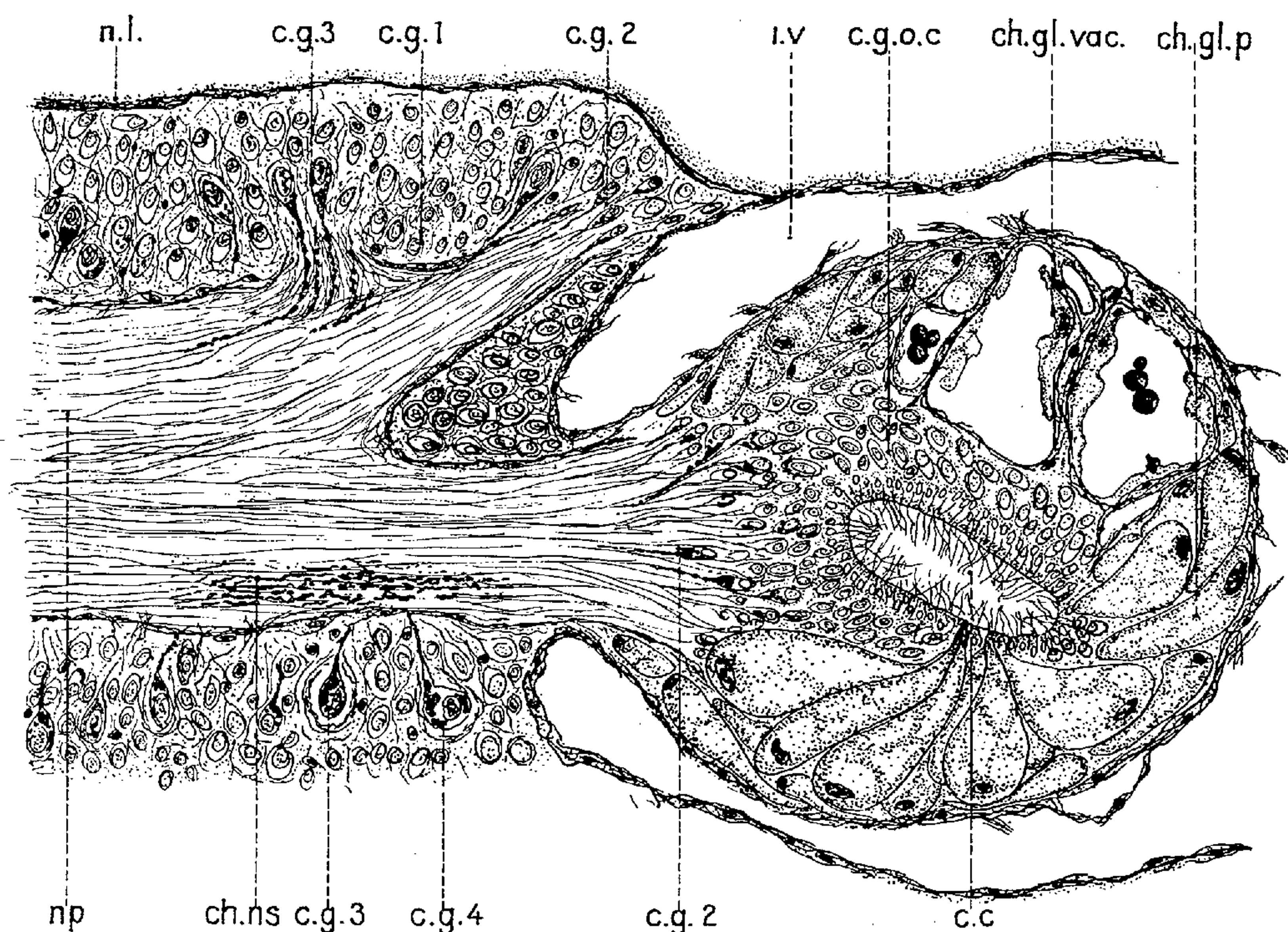


Fig. 2. — Coupe longitudinale intéressant la partie postérieure des ganglions cérébroïdes et l'organe cérébral de *Lineus viridis*. *cc.*, canal céphalique; *cg.* 1, *cg.* 2. *cg.* 3, *cg.* 4, cellules ganglionnaires de type 1, 2, 3, 4; *ch. gl. p.*, champs glandulaires des cellules pyriformes; *ch. gl. vac.*, champs glandulaires vacuolaires; *ch. cns.*, neurosécrétat imprégnant les fibres du neuropile; *nl.*, neurilemme; *np.* neuropile.

divers types, des flaques ou des granules de neurosécrétat. L'aspect morphologique du produit de neurosécrétion varie dans le temps (phases d'accumulation ou de décharge le long de l'axone) et suivant le type de cellules (granules dans les cellules de type 1, granules dispersés dans le cytoplasme et flaque localisée au pôle d'émergence de l'axone dans les cellules de type 2, grosses flaques réparties autour du noyau central dans les cellules de types 3 et 4). Une étude histochimique restreinte aux techniques suivantes : APS (Mac Manus, 1946), bismuthate de sodium — Schiff (Lhotka, 1952), tétraacétate de plomb-Schiff (Shimizu et Kumanoto, 1952), bleu Alcian à pH 2,2 (Lison 1954), métachromasie au bleu de toluidine, semble indiquer la présence de mucopolysaccharides neutres et acides dans le neurosécrétat. Celui-ci qui s'écoule le long des axones (*fig.* 2) en

direction du neuropile central y est retrouvé sous forme de gouttelettes en chapelet dans certaines zones bien délimitées (*fig.* 2, *ch. ns.*) mais la destination finale du produit n'a pu être décelée. Dans l'organe cérébral, les cellules ganglionnaires peuvent présenter le phénomène de neurosécrétion et le produit formé emprunte les axones en direction des ganglions cérébroïdes. Les autres constituants de l'organe sont des cellules glandulaires formant deux champs : l'un aux grosses cellules pyriformes (*fig.* 2, *ch. gl. p.*) est localisé à la partie latéroventrale et l'autre, plus dorsal et postérieur, est fait de vacuoles (dont quelques-unes très importantes) bordées de petites cellules aux limites imprécises (*fig.* 2, *ch. gl. vac.*).

Certaines des cellules pyriformes déversent leur contenu (APS positif, bleu Alcian et fuchsine paraldéhyde négatif) dans le canal céphalique, et dans les vacuoles s'accumulent des granules dont les affinités tinctoriales rappellent celles du neurosécrétat. Cet organe neuroglandulaire comme le qualifie B. Scherrer [2] est donc constitué de cellules ganglionnaires dont le neurosécrétat s'écoule (*fig.* 2) vers le neuropile central et de cellules glandulaires au cycle sécrétoire propre déjà observé chez *Lineus lacteus* [3] : l'accumulation puis la disparition des granules intravacuolaires et l'existence d'une lacune sanguine (*fig.* 2, *lv.*) entourant complètement l'organe cérébral suggèrent la possibilité d'un passage des produits ainsi élaborés dans le système circulatoire. Mais la part relative dévolue à la neurosécrétion et aux produits d'élaboration des cellules glandulaires de l'organe cérébral dans la biologie des Lineidæ ne pourra sans doute être résolu que par la voie expérimentale.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) Th Montgomery, *J. Morph.* 13, 1897, p. 381-444.

(2) B. Scherrer, *J. Comp. Neur.*, 74, 1941, p. 109-130.

(3) M. Gontcharoff et H. Lechenault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1630.

(*Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Biologie générale.*)

BIOLOGIE. — *Action de quelques oxydes métalliques sur la division et la régénération des* Ophryoglenidæ (*Protozoaires ciliés*). Note (*) de Mme **Hélène Mugard** et M. **Pierre Renaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les oxydes GeO_2 et Mo_6O_{17} ralentissent ou stoppent temporairement la division des Ophryoglènes mais il semble que leur mode d'action soit différent puisque seul Mo_6O_{17} est inhibiteur de la régénération.

Les travaux sur les agents tant chimiques que physiques mitoinhibiteurs sont extrêmement nombreux, mais il semble que dans la plupart des cas nous soyons en présence de poisons mitotiques et que leur effet est le plus souvent léthal ([1]).

Nous avons donc cherché des substances capables de ralentir ou d'arrêter temporairement la division cellulaire, sans tuer la cellule. Considérant la synthèse d'une nouvelle cellule comme une réduction ([2]), nous avons pensé aux oxydants qui, tels V_2O_5 sont des inhibiteurs des phosphatases ([3]). La littérature signale que leur action multiplicatrice est aussi inhibée par des acides dérivés de V, Mo, W ([4]), sans doute par suite d'une oxydation élective des phospholipides.

Nous avons expérimenté sur un Infusoire Cilié *Ophryoglena mucifera*, qui a l'avantage de se diviser toujours 4 ou 5 h après avoir ingéré de la nourriture. A jeun cet Infusoire, dit théronte, ne se divise jamais. Il nage rapidement en quête de nourriture, s'il rencontre un tissu animal, il y pénètre, s'en nourrit, son volume double alors, puis il sort du tissu, nage lentement, s'immobilise et s'enkyste. Il subit ensuite deux divisions successives et donne 4 individus-fils, qui sortent du kyste et redeviennent thérontes. La division sous le kyste se fait en 18 h à 20°.

Les thérontes ont été passés plusieurs fois dans la solution d'expérience afin d'éliminer le milieu où ils vivent normalement et pour ne pas changer la concentration de la solution étudiée. Dans une première expérience, les thérontes, déjà dans la solution expérimentale, ont été mis aussitôt en présence du tissu nourricier, et dans un autre essai, le tissu a été imprégné préalablement dans la solution expérimentale pendant 1 h.

A. Avec les oxydes V_2O_5 *et* GlO, nous n'avons pu faire que des suspensions et non de véritables solutions, de ce fait les résultats sont aberrants. Quant à $KMnO_4$, il est si toxique que même très dilué, son action est surtout léthale.

B. *Avec l'oxyde* GeO_2 *en solution à* 10^{-3}, de pH 6,7 on a observé :

1° Si les Ophryoglènes sont nourries directement avec un tissu vivant, elles s'alimentent normalement et s'enkystent, mais la division sous le kyste est retardée de 6 à 10 h. Dans l'infusoire enkysté les vacuoles diges-

tives disparaissent progressivement en même temps que se fait la division, mais celle-ci est unique et donne seulement deux thérontes normaux. Une action prolongée de la solution maintient ce résultat pendant plusieurs générations.

2° Si les individus-fils sont remis dans H_2O milieu habituel des Ophryoglènes, ils se divisent successivement deux fois, mais il arrive que l'inhibition se poursuive à la deuxième génération et qu'un individu-fils enkysté ne se divise qu'une seule fois.

3° Si le tissu nourricier a été imprégné de la solution de GeO_2, on obtient le plus souvent une seule division, mais quelquefois cette division ne se fait pas et l'individu plus ou moins enkysté redevient théronte. Comme précédemment, remis dans l'eau les individus-fils peuvent assez fréquemment ne subir qu'une seule division.

Cette action de Ge pourrait être rapprochée, peut-être. des résultats obtenus avec ce métal sur les carcinomes [5].

C. *Avec les dérivés de* Mo, $(NH_4)_2 MoO_4$ et le bleu de molybdène dont la formule simplifiée serait Mo_6O_{17} [6]. Les solutions de ces sels sont très acides et l'on est obligé de les neutraliser par Na_2HPO_4. On se rapproche alors d'une solution d'acide phosphomolybdique plus efficace semblerait-il que le simple molybdate [7].

C'est une solution de Mo_6O_{17} au 1/6000 tamponnée à pH 7 qui présente une concentration critique, au-dessus de laquelle les thérontes ne se nourrissent pas et finissent par mourir et au-dessous de laquelle ils se nourrissent et se divisent deux fois de suite, ou plus rarement une seule fois.

Les thérontes placés dans cette solution au 1/6000 et nourris, soit avec un tissu frais, soit avec un tissu imprégné par Mo_6O_{17}, absorbent normalement la nourriture, s'enkystent, au bout de 3 jours ils ont partiellement digéré leurs aliments, mais ne sont pas divisés. Après 4 ou 5 jours, ils redeviennent thérontes sans s'être divisés ou bien dégénèrent et meurent. D'ailleurs ces thérontes sont de forme irrégulière et c'est seulement 12 h après avoir été remis dans l'eau qu'ils reprennent leur aspect normal.

En même temps que ces expériences, on a fait des témoins avec des solutions d'égale dilution, de Na_2HPO_4. Nous n'avons pas vu d'action sur la division des Ophryoglènes.

Toutes ces solutions d'oxydes métalliques sont d'ailleurs antibiotiques, car elles empêchent la putréfaction des tissu animaux. Ceci permet de donner aux thérontes des tissus imprégnés d'oxyde 24 h après leur prélèvement alors que normalement l'infusoire est très sensible et n'est plus jamais attiré par un tissu ayant séjourné seulement 12 h dans l'eau.

Les oxydes de germanium et de molybdène ralentissent ou même stoppent temporairement la division des Ophryoglènes, mais leur action est-elle spécifiquement nucléaire ?

Nous avons essayé de voir dans les cas de régénération de thérontes mérotomisés, si les oxydes agissaient aussi comme inhibiteurs, car pour ce phénomène les noyaux ne jouent pas un très grand rôle.

Des thérontes ont donc été amputés de toute la région buccale et placés dans une solution de GeO_2 à 10^{-3}. La régénération se fait en 12 h à 20° exactement comme pour les témoins.

On peut alors objecter que dans ce cas GeO_2 n'a pas pénétré efficacement dans la cellule, car si l'on fait agir GeO_2 sur des individus prêts à l'enkystement ou enkystés, dans lesquels l'oxyde ne pénètre plus avec les aliments, les divisions se font normalement.

Mais avec Mo_6O_{17} au 1/6000, la régénération n'a pas lieu et les individus enkystés ne se divisent pas. Nous obtenons les mêmes résultats que pour les thérontes.

La division cellulaire est donc ralentie par GeO_2 et stoppée temporairement par Mo_6O_{17}, mais il semble que le mode d'action de ces oxydes soit différent, puisque GeO_2, seul, est inefficace sur la régénération.

Pour essayer d'interpréter ces résultats nous rappellerons que la carence en molybdène réduit la quantité normale de xanthine-oxydase chez le Rat et que l'addition de molybdène à leur régime augmente cette quantité. Il se pourrait donc que Mo_6 soit le plus apte à la synthèse des flavoprotéines (7). Nous savons, d'autre part, que le foie du rat cancéreux contient 10 fois moins de flavoprotéines que les tissus normaux (8), on peut émettre l'hypothèse que ces corps compensent l'action synthétique des phosphatases et que l'état cancéreux est lié à un déséquilibre entre ces deux enzymes.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) A. THOMAS, *Les facteurs de la croissance cellulaire; Activation et inhibition*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(2) P. THOMAS, *Manuel de Biochimie*, Masson, Paris, 1936, p. 578.

(3) J. STOLKOWSKI, *Les enzymes*, P. U. F., coll. Q. S. n° 434, 1960, p. 41 et 21.

(4) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 12, p. 52; *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 523; *Enzymologia*, 13, 1949, p. 183; *Produits pharmaceutiques*, 11, 1956, p. 311; *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 639; *Ann. Physiol. Physicochim. Biol.*, 7, 1931, p. 649.

(5) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 5, p. 622; FUSAO ISHIWARA *Jap. Journ. of Cancer Research*, 1er janvier 1927; A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1097; *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 461.

(6) P. SOUCHAY et S. OSTROWETSKY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4168; L. HACKSPILL et coll., *Chimie minérale*, P. U. F., 2, 1958, p. 1405; A. CHRÉTIEN, *Chimie des éléments*, A, 6 *a*, Hermant, p. 103.

(7) M. DIXON et E. WEBB, *Enzymes* (Laymans, 1962), p. 358 et 504.

(8) J. A. ROSENBERG et coll., *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1052.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.* et *Laboratoire de Chimie, P.C.B.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effets inhibiteurs du malonate sur l'oxydation de différents substrats en présence de sarcosomes de muscles utérin et cardiaque de Porc.* Note (*) de Mlle **Danièle Gautheron** et M. **Yves Gaudemer**, présentée par M. Robert Courrier.

L'addition de malonate au milieu d'incubation de sarcosomes de muscles utérin ou cardiaque de Porc, inhibe de façon inattendue l'oxydation de certains substrats et produit un découplage des phosphorylations oxydatives.

Au cours de mesures de phosphorylations oxydatives de sarcosomes de muscle utérin, nous avons été frappés par les effets inhibiteurs (1) du malonate sur l'oxydation du glutamate et du β-hydroxybutyrate, effets difficiles à expliquer par la seule action du malonate sur les succinodéshydrogénases (2). Il a paru intéressant d'étudier systématiquement les effets du malonate sur l'oxydation de différents substrats et sur les phosphorylations oxydatives de sarcosomes de muscles utérin et cardiaque.

La préparation des sarcosomes et les mesures de phosphorylations oxydatives sont conduites comme précédemment (3). L'acétoacétate est préparé et standardisé avant emploi selon les techniques de Krebs [(4), (5)], mais il est dosé colorimétriquement dans les milieux (6). La production d'aspartate est révélée et estimée par chromatographie sur papier et traitement à la ninhydrine.

Les résultats exposés dans les tableaux permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° L'inhibition à 90 % de l'oxydation du succinate par le malonate dans les particules d'utérus montre que leur succinodéshydrogénase se comporte normalement vis-à-vis de cet inhibiteur compétitif (2).

2° L'oxydation de l'α-cétoglutarate dans ces mêmes particules n'est inhibée que de 38 % par le malonate; cet effet est dû au blocage de la succinodéshydrogénase.

3° Il n'est pas possible d'expliquer l'inhibition de l'oxydation du fumarate par le malonate pour l'utérus, et le découplage total qui l'accompagne, effet qu'on ne retrouve pas pour le cœur.

4° Si l'oxydation du glutamate se faisait dans les sarcosomes utérins *via* une déshydrogénase le transformant en α-cétoglutarate, l'inhibition à 80-90 % par le malonate ne pourrait s'expliquer puisqu'elle devrait être inférieure ou égale à celle de l'α-cétoglutarate, soit à 38 %. Ceci conduit à rechercher si l'oxydation du glutamate se fait après transamination. Ce travail étant en cours, Borst et Slater observèrent une inhibition à 97 % de l'oxydation du glutamate par des sarcosomes de cœur après addition de malonate. Ils ont montré que cet effet vient de ce que, dans ces particules, l'oxydation du glutamate se fait après transamination avec l'oxalacétate [(7), (8)]. Le malonate en bloquant le cycle de Krebs

TABLEAU I.

Substrat.	Sarcosomes (*).	DPN (**).	Nombre d'essais (***).	Inhibiteur et variations du Q_{O_2} sous son influence.		Rapports $\frac{P}{O}$. Témoins.	Inhibés.
Glutamate	C	+	4	Malonate	−97 %	–	–
(3,25.10⁻² M)..	U	o	4	7,5 . 10^{-3} M	−95	–	–
	U	+	9	» »	−77	–	–
Succinate (3.10^{-2} M)....	U	+	6	» »	−87 à 90	1,12	1,17
α-cétoglutarate (1,4.10^{-2} M)..	U	+	4	» »	−38	2,05	1,7
Fumarate	U	+	7	» »	−48	2,5	o
(2.10^{-2} M)....	C	+	5	» »	+10	2,6	1,85
D, L-β-hydroxy-butyrate (1,5.10^{-2} M)..	U	+	7	» »	−75	2,23	o
	C	+	20	» »	−88	1,56 à 2,22	o
	C	+	4	3,75 »	−75	–	–
	C	+	4	1,5 »	−75	–	–
	C	+	4	Acétoacétate	−33	1,23	1,44
	U	+	4	7,5.10^{-3} M	−52	–	–
	C	+	7	2.4-dinitrophénol	−29	2,23	o
	U	+	7	10^{-4} M	−38	2,24	o

(*) C, sarcosomes de cœur; U, sarcosomes de muscle utérin.
(**) DPN, diphosphopyridine nucléotide oxydé ajouté dans le milieu.
(***) Nombre des essais témoins et des essais inhibés.

TABLEAU II.

Substrats et additions.	Nombre d'essais.	Q_{O_2}.	$\frac{P}{O}$.	Formation d'Aspartate.
Glutamate........................	2	41,8	2,06	+++
Glutamate + malonate..............	2	7,5	1,9	o
Glutamate + fumarate + malonate...	3	31,1	2,52	+++
Glutamate + fumarate..............	2	38,4	2,3	+++
Fumarate..........................	6	19,3	2,5	o
Fumarate + malonate...............	7	10	o ou activité ATPasique	o

Sarcosomes utérins. Substrats ou inhibiteur, aux mêmes concentrations que pour le Tableau I.

empêche la formation d'oxalacétate, la transamination ne se fait plus et l'oxydation est arrêtée. Les tableaux montrent que dans les particules d'utérus, 75 à 90 % du glutamate doit se transaminer avec l'oxalacétate avant de s'oxyder. L'oxydation du glutamate s'accompagne d'une formation d'aspartate; le malonate inhibe l'oxydation du glutamate et l'apparition d'aspartate, tandis qu'une addition complémentaire de fumarate, qui rétablit la production d'oxalacétate, rétablit à 75 % l'oxydation du glutamate et la production d'aspartate.

5° L'inhibition de l'oxydation du β-hydroxybutyrate par le malonate ne peut s'expliquer par l'inhibition de la succinodéshydrogénase ([2]) puisque ce composé est oxydé en acétoacétate par une déshydrogénase directe. Mais le malonate peut se transformer en malonyl-coA ([9]) grâce à une thiokinase ([10]). Si le malonyl-coA formé se transformait en acétoacétyl-coA([9]), l'accumulation de ce dernier déplacerait l'équilibre de la réaction d'oxydation du β-hydroxybutyrate. Cependant, le tableau I montre que l'addition d'acétoacétate inhibe l'oxydation du β-hydroxybutyrate à 33 % pour le cœur et 52 % pour l'utérus. La transformation de tout le malonate en acétoacétate n'expliquerait pas l'inhibition observée.

Certaines observations supplémentaires permettent d'élucider le phénomène. Si l'on supprime ATP du milieu de récolte, si l'on met un agent découplant, l'oxydation du β-hydroxybutyrate est diminuée mais l'effet du malonate diminue. Selon que le malonate est ajouté avant ou après le substrat, l'inhibition est forte ou faible [l'effet du 2.4-dinitrophénol sur l'oxydation du β-hydroxybutyrate vient de ce que la forme L de cet acide, dans le cœur, doit se transformer en acyl-coenzyme A ([11]) avant de s'oxyder, alors que le dérivé D s'oxyde directement].

Les effets du malonate doivent être dus à une compétition très marquée entre le malonate et le β-hydroxybutyrate vis-à-vis de la formation de l'acyl-coenzyme A. Le malonyl-coA ([9]) doit toujours se former de préférence aux autres acyls-coA, et une fois formé ne peut se décarboxyler facilement dans le cœur ([10]). Mais s'il se décarboxylait en acétyl-coA ([9]) ce dernier ne pourrait s'oxyder puisque son entrée dans le cycle de Krebs dépend de l'oxalacétate disponible et que le malonate bloque toute production d'oxalacétate. Les mêmes remarques peuvent être faites pour les sarcosomes d'utérus bien que les enzymes citées n'aient pas été étudiées séparément.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) Ces effets ont fait l'objet d'une brève communication verbale au Ve Congrès international de Biochimie, Moscou, 15 août 1961.

(2) J. H. QUASTEL, *Brit. Med. Bull.*, 9, 1953, p. 142.
(3) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 193.
(4) H. A. KREBS et L. V. EGGLESTON, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 409.
(5) H. A. KREBS et L. V. EGGLESTON, *Biochem. J.*, 42, 1945, p. 408.
(6) P. G. WALKER, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 699.
(7) P. BORST et E. C. SLATER, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 170.
(8) P. BORST, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 256.
(9) Dérivé acyl-coA.
(10) R. BRADY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S., 44, 1958, p. 993.
(11) R. G. KULKA, H. A. KREBS et L. V. EGGLESTON, *Biochem. J.*, 78, 1961, p. 95.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris
et Faculté des Sciences de Lyon, 93, rue Pasteur, Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de la dopamine-^{14}C dans le cerveau du Rat. Étude du mode d'administration.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud** et **Jacques Glowinski**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La dopamine injectée par voie intraventriculaire pénètre en quantité importante dans le cerveau, où elle est métabolisée.

La dopamine, précurseur de la noradrénaline, possédant pour certains une activité physiologique propre [1], se trouve à des concentrations importantes dans le cerveau du Rat.

L'étude de son métabolisme *in vivo* chez cet animal a nécessité :

1° la synthèse de dopamine-^{14}C (94 μC/μM) à partir de tyrosine-^{14}C uniformément marquée, qui sera décrite ultérieurement. Le produit obtenu est injecté à des concentrations qui sont de l'ordre de celles existant dans le cerveau [1];

2° la mise au point d'une technique d'injection assurant une pénétration importante dans le cerveau.

Dans cette Note nous rapportons :

a. la comparaison des quantités de radioactivité présentes dans le cerveau après injection intraveineuse, intracarotidienne et intraventriculaire de dopamine-^{14}C. Cette dernière voie a été utilisée chez le Chat pour l'administration de plusieurs agents pharmacologiques [2].

b. L'étude du métabolisme de la dopamine injectée par voie intraventriculaire.

Technique. — On utilise des rats mâles Wistar d'un poids de 300 g anesthésiés au nesdonal. On injecte 0,3 ml d'une solution contenant de 35 à 6 300 mμg de dopamine dans la veine de la queue ou dans la carotide gauche par une canule. Les injections intraventriculaires se font à l'aide d'un appareil stéréotaxique de Horsley-Clarke en utilisant les coordonnées des cartes neuroanatomiques du Rat, établies par Mme D. Albe-Fessard et coll. On injecte 30 μl de dopamine dans le premier ventricule à l'aide d'une micropipette; une deuxième micropipette, introduite symétriquement dans le deuxième ventricule, permet le rinçage des parois ventriculaires par une solution de Merles et la récupération des produits présents dans le liquide intraventriculaire. L'animal est sacrifié par section bulbaire 45 mn après l'injection; le cerveau prélevé immédiatement est homogénéisé à 3°C avec 8 ml HCl 0,5 N. Après centrifugation, le culot est extrait deux fois dans les mêmes conditions. Les surnageants sont concentrés et dialysés deux fois contre de l'eau distillée. Les dialysants sont concentrés. Le rendement est de 80 à 90 %. La radioactivité est comptée en scintillation liquide (Tricarb).

Les produits basiques, neutres et acides, sont séparés par chromatographie sur colonnes à l'aide d'Amberlite I. R. 45 sous forme acétique et Dowex 50 sous forme chlorhydrique; l'identification des produits de chaque groupe est faite par cochromatographie bidimensionnelle sur papier et autoradiographie.

Résultats. — 1° Le tableau rapporte la radioactivité présente dans le cerveau 45 mn après l'injection (en pour-cent de la radioactivité injectée).

	Voie		
Dopamine injectée (mμg).	intraveineuse (%).	intra-carotidienne (%).	intra-ventriculaire (%).
35 à 70	4	3,7	18 à 20
950 à 1550	–	–	20 à 29
1800 à 2900	< 0,4	< 0,4	22 à 43
4700 à 6300	< 0,4	–	–

Il ressort de ce tableau qu'aux faibles concentrations en dopamine les voies intraveineuses et intra-artérielles sont équivalentes et cinq fois moins efficaces que la voie intraventriculaire. Aux fortes concentrations les voies sanguines sont encore plus défavorables : la pénétration est inférieure à 0,4 % alors que la voie intraventriculaire assure un accroissement de la pénétration en fonction de la dose injectée. Dans ces conditions 1,5 à 2,6 μg de dopamine-^{14}C permettent d'étudier le métabolisme de ce produit.

2° La répartition de la radioactivité dans le cerveau 45 mn après injection intraventriculaire de 3100 mμg de dopamine est : cervelet, 4,8 %; tronc, 16,7 %; cortex et noyau lenticulaire, 6,5 % (en pourcentage de la radioactivité injectée). La séparation du cervelet, du tronc, des hémisphères est faite en découvrant les parois ventriculaires qui sont lavées par une solution de 20 μg de dopamine entraîneuse pour libérer le produit éventuellement adsorbé sur les parois des ventricules; les liquides de lavage contiennent 8,6 % de la radioactivité injectée.

3° Nous avons mis en évidence les métabolites de la dopamine qui se forment dans le cerveau *in vivo* : noradrénaline, adrénaline, méthoxydopamine, méthoxynoradrénaline, méthoxyadrénaline, dihydroxyphényléthanol, 3-méthoxy 4-hydroxyphényléthanol, acides homovanillique, dihydroxymandélique, dihydroxyphénylacétique. Nous n'avons pas décelé l'acide 3-méthoxy 4-hydroxymandélique qui apparaît en incubant de la noradrénaline avec des mitochondries de préparation de cerveau ([3]).

4° Chez le rat traité durant les 24 h précédant l'injection intraventriculaire soit par l'iproniazide, inhibiteur de la monoaminooxydase, soit par le pyrogallol, inhibiteur de la catéchol-*o*-méthyltransférase ([4]), on constate une augmentation nette de la quantité de radioactivité présente dans le cerveau et les modifications prévisibles du métabolisme [([5]), ([6]), ([7])] : dans le cas de l'iproniazide la quantité d'alcools et d'acides formés est

très faible, celle des produits basiques méthoxylés augmente fortement — en particulier la méthoxydopamine —; dans le cas du pyrogallol, la quantité des métabolites méthoxylés basiques et acides est très faible et l'acide homovanillique, principal métabolite acide du rat normal, a pratiquement disparu.

5° Le liquide intraventriculaire du rat normal contient entre autres de l'adrénaline, de la noradrénaline et de l'acide homovanillique; celui-ci disparaît chez les animaux traités à l'iproniazide ou au pyrogallol mais, dans ce dernier cas, l'acide dihydroxyphénylacétique apparaît en grande quantité.

Conclusion. — L'injection intraventriculaire de faible quantité de dopamine assure une pénétration importante dans le cerveau du Rat, où ce produit est métabolisé. Les principaux métabolites connus sont identifiés et les déviations métaboliques consécutives à l'administration d'iproniazide ou de pyrogallol décrites.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) A. Carlsson, *Pharmacol. Rev.*, 11, 1959, p. 490.
(2) R. F. Domer et W. Feldberg, *Ciba Foundation Symposium on adrenergic mechanism*, Churchill, London, 1960, p. 386.
(3) J. Axelrod, *Science*, 127, 1958, p. 754.
(4) Z. M. Bacq, *Arch. Intern. Physiol.*, 42, 1936, p. 340.
(5) J. Axelrod, S. Senoh et B. Witkop, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 697.
(6) M. Goldstein, A. J. Friedhoff et C. Simmons, *Bioch. Bioph. Acta*, 33, 1959, p. 572.
(7) C. M. Williams, A. A. Babuscio et R. Watson, *Amer. J. Physiol.*, 199, 1960, p. 722.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'analyse immuno-électrophorétique du sérum de Rat normal.* Note (*) de Mme **Maria Juana Escribano** et M. **Pierre Grabar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse immuno-électrophorétique (A. I. E.) a permis aux auteurs de déceler 20 constituants dans le sérum de Rat normal. Quelques-uns de ces constituants ont été identifiés par des propriétés caractéristiques. Les mobilités électrophorétiques et les pourcentages protéiques ont été calculés après électrophorèse en gélose.

Nous donnons ici les résultats de l'A. I. E. du sérum de Rat normal (S. R. N.) obtenus en utilisant comme antisérums des sérums de Lapin anti-S. R. N.

L'électrophorèse en gélose (E. G.) et l'A. I. E. ont été effectuées dans les conditions habituelles ([1]).

Dans la figure 1 sont représentés les résultats comparés de l'E. G. et de l'A. I. E.; l'électrophorèse montre l'existence de six fractions ou « zones électrophorétiques » dont une même zone pour l'albumine et les α_1-globulines.

Dans le tableau I, sont réunies les mobilités relatives par rapport à l'albumine ([2]), les mobilités absolues calculées à partir de celle de la sérum-albumine humaine (S. A. H.) et les pourcentages protéiques calculés après coloration par le noir amide ([3]).

Tableau I.

Mobilités absolues et relatives des « zones » électrophorétiques et pourcentages protéiques de chaque groupe de protéines.

Zones.	Mobilités absolues extrêmes ($U_x.10^{-5}$ cm².V⁻¹.s⁻¹).	Mobilités relatives extrêmes ($U_x/U_{alb.}$).	Pourcentages.
$\rho_1 + \rho_2$	7,25-6,15	1,45-1,10	5
Albumine α_1	6,15-4,80	1,10-0,85	51
» α_2	4,80-3,65	0,85-0,65	7
» β_1	3,65-3,05	0,65-0,55	6
» β_2	3,05-1,90	0,55-0,35	20
» γ	1,90-0,50	0,35-0,09	11

La figure 2 donne un schéma de l'A. I. E. avec nomenclature; les lettres A, B, C, D, E font allusion aux mobilités électrophorétiques.

Nous avons décelé les protéines suivantes :

a. Deux protéines dans la zone ρ; l'une d'elles (ρ_2) est une lipoprotéine; la ρ_1 a été décelée seulement après concentration des immunsérums jusqu'à quatre fois.

b. L'albumine.

c. Cinq protéines dans les α_1-globulines; quatre d'entre elles donnent des arcs de précipitation parallèles et de la même mobilité qui est aussi celle de l'albumine ([4]); nous les avons désignés par α_{1A}, α_{1B}, α_{1C}, α_{1D}. Les α_{1B} et α_{1D} sont les plus abondantes, leurs arcs de précipitation très nets, apparaissent presque aussi rapidement que celui de l'albumine et se conservent bien au cours du développement et du lavage des plaques; l'α_{1A}-globuline peut se confondre avec l'albumine si la plaque n'est pas

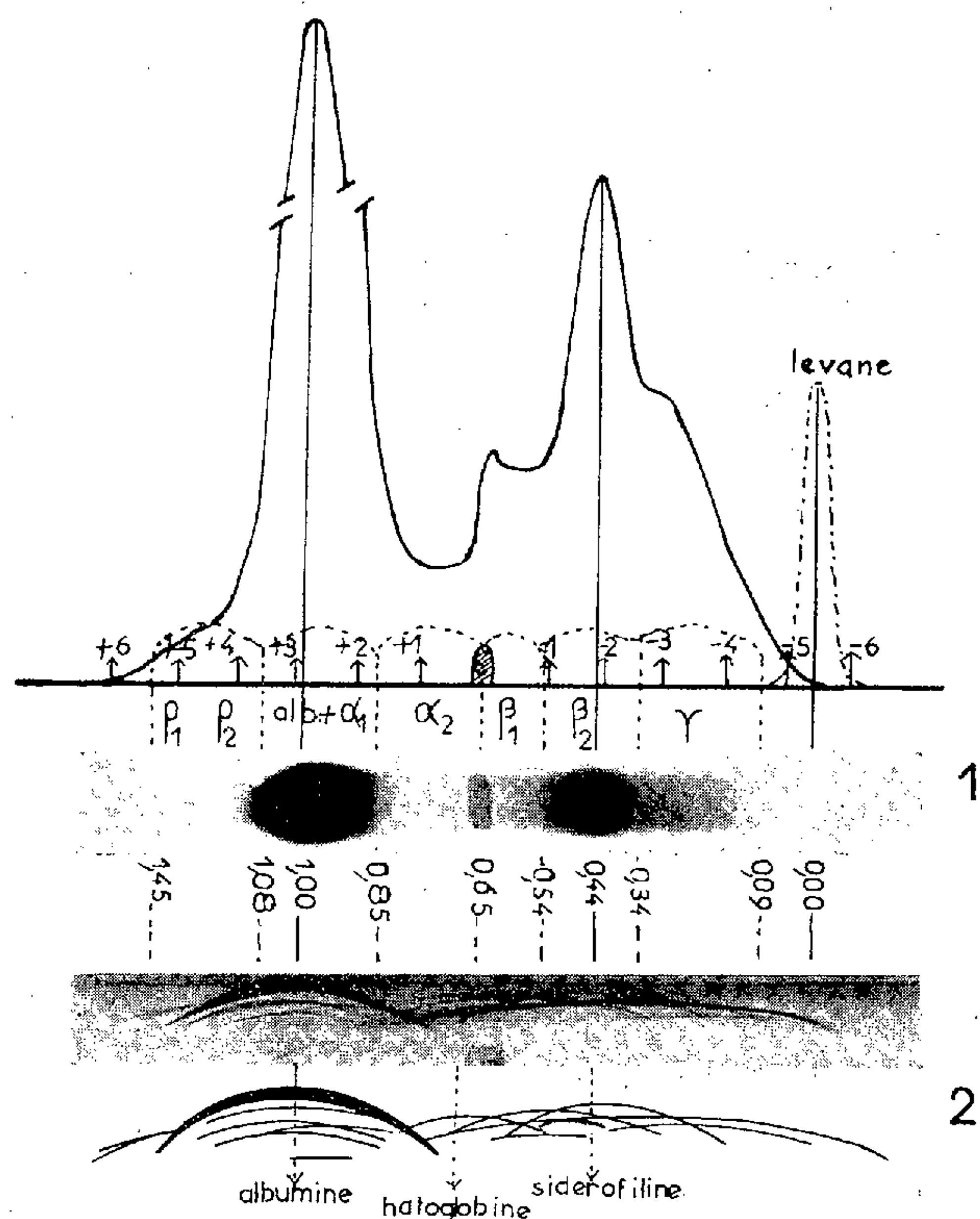


Fig. 1.

1. Electrophorèse du sérum de Rat normal et enregistrement photométrique avec : *en haut du diagramme*, division en zones et distances en centimètres comptées à partir du réservoir de départ; *en bas*, mobilités relatives par rapport à la pointe du pic de l'albumine.
2. Photographie d'une analyse immuno-électrophorétique et schéma correspondant avec signalement de quelques protéines.

bien développée. Le trait de l'α_{1C}-globuline est très fin et croise celui de l'α_{1B}; enfin l'α_{1E} est une lipoprotéine, son trait est toujours court, droit et éloigné de la gouttière des anticorps.

d. Trois protéines dans la zone α_2; la plus abondante est l'α_{2A} : par coloration par la benzidine ([5]), nous l'avons identifiée comme étant l'haptoglobine.

e. Trois β_1-globulines; la plus importante est la β_{1C}; la β_{1B} se caractérise par la position de son trait de précipitation au-dessus de la ligne des γ-globulines.

f. Trois β_2-globulines; la première qui apparaît est la β_{2C}; c'est une protéine très abondante mais sa ligne disparaît presque complètement au bout de deux jours de développement des plaques, ce qui pourrait être dû à un excès d'antigène. Nous l'avons isolée et identifiée comme étant la sidérophiline (6).

g. Dans la zone γ, on trouve chez le Rat, comme dans le sérum d'autres animaux [(4), (7)] à côté de la ligne principale des γ-globulines, une autre ligne parallèle mais beaucoup plus faible et plus courte; elle peut rejoindre la β_2A et former alors un trait continu, parallèle à la ligne des γ-globulines

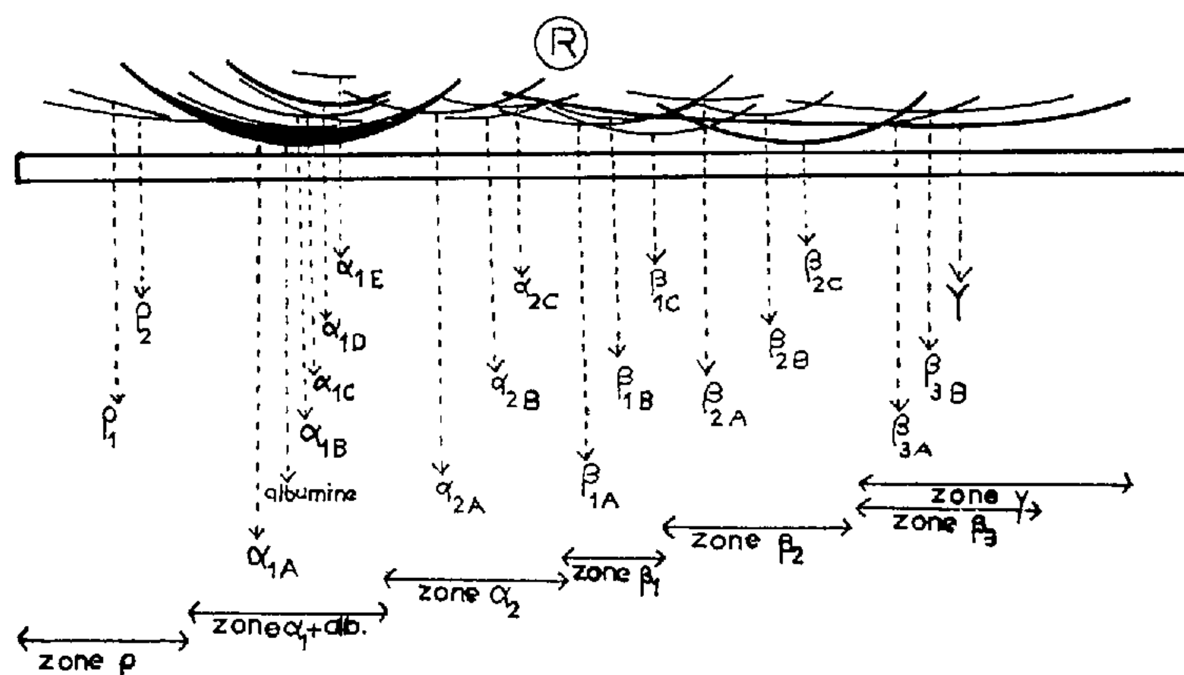


Fig. 2. — Schéma de l'image immuno-électrophorétique du sérum de Rat total avec nomenclature des constituants.

dans presque toute sa longueur. De ce fait, on serait amené à dire que le sérum de Rat contient deux γ-globulines. Cependant, et comme pour le sérum humain, nous avons réservé le nom de γ-globulines à la seule ligne qui s'étale depuis les zones de mobilité 0,09 à la zone des α_2-globulines. Pour désigner les autres lignes, nous avons délimité une autre zone que nous avons appelée β_3 comme pour le sérum de Souris (8); elle comprendrait deux protéines : une β_{3B} (celle dont nous venons de parler) et une β_{3A} qui donne un arc dont on voit toujours la terminaison mais dont la partie centrale se confond avec la ligne des γ-globulines.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) P. Grabar et P. Burtin, *L'analyse immuno-électrophorétique* 1 volume, Masson, Paris, 1960.

(2) P. Grabar, J. Uriel et J. Courcon, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 13.

(3) J. Uriel, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 234.

(4) P. Grabar et J. Courcon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1993.

(5) J. Hirschfeld, *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, 47, 1959, p. 169.

(6) M. J. Escribano, (résultats non publiés).

(7) R. Masseyef, P. Camerlinck et P. Hocquet, *C. R. Soc. Biol.*, 1960, p. 1571.

(8) J. Heremans, J. Clausen, M. Th. Heremans et R. Rask-Nielsen, *J. Nat. Cancer Inst.*, 22, 1959, p. 45.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la lyophilisation de certains lysotypes de* Salmonella typhi. Note (*) de MM. **Jean-François Vieu** et **Pierre Nicolle**, présentée par M. Jacques Tréfouël ([1]).

La stabilité des lysotypes de *S. typhi* après lyophilisation a été étudiée pour 27 lysotypes comprenant au total 49 souches. Aucune altération des images de leur sensibilité aux 72 préparations adaptées du phage Vi II n'a été observée.

La lysotypie de *S. typhi* par la méthode de Craigie et Yen, fondée sur l'exceptionnelle adaptabilité du bactériophage Vi II, permet de distinguer actuellement 72 lysotypes et constitue un remarquable instrument d'investigation épidémiologique. Mais la conservation au laboratoire des cultures de *S. typhi* appartenant à divers lysotypes présente certaines difficultés : l'antigène Vi, récepteur indispensable du phage Vi II, tend à diminuer et parfois disparaît au cours des repiquages successifs; de plus certaines souches subissent une dégradation progressive qui altère les images lysotypiques au point de les rendre indéchiffrables. C'est dire tout l'intérêt de la lyophilisation dont on sait déjà que, pratiquée dans de bonnes conditions, elle est capable d'assurer la conservation de la viabilité, du pouvoir pathogène et des propriétés antigéniques (antigènes O et Vi) de *S. typhi* [([2]), ([3]), ([7]), ([8]), ([9])].

Nous avons donc étudié la stabilité, après lyophilisation de 49 cultures représentant 27 lysotypes en les éprouvant par les 72 bactériophages spécifiques distribués par le Laboratoire de Référence du Comité international de la Lysotypie entérique et par quatre bactériophages additionnels : M 4 (?) (Nicolle et Diverneau), Vi VII (Brandis) et I + IV (mélange des phages Vi I et Vi IV de Craigie et Brandon).

Les lyophilisations ont été effectuées sur un appareil ([10]) comportant un condenseur à neige carbonique et sous un vide de 10^{-2} mm de mercure. Les suspensions bactériennes en solution de peptone ([4]) (peptone trypsique, 30 °/₀₀; NaCl; 6 °/₀₀; eau, 1000; pH 7,5) sont distribuées en ampoules (verre pyrex; volume : 5 ml) par fractions de 1 ml. Après une congélation en couche mince ([10]) à — 75°C, ces ampoules sont placées sur l'appareil et la dessication est poursuivie 6 h à la température du laboratoire. Puis elles sont scellées sous vide et mises à + 4°C; la réhydratation du produit sec est effectuée avec 1 ml d'eau peptonée ou d'eau distillée.

Dans la double intention d'éprouver la valeur du milieu peptoné utilisé dans ces expériences et surtout d'accroître la mortalité par cryodessiccation pour révéler, lors des subcultures, une éventuelle sélection dans la population bactérienne, toutes les souches de *S. typhi* ont subi sous la forme lyophilisée un chauffage à 100°C pendant 30 mn; certaines ont aussi été desséchées, non plus en présence de peptone, mais en solution aqueuse de chlorure de sodium à 10 % ([4]).

Tableau I.

Lyophilisation.	Lysotypes lyophilisés (*) M 1 (souche-type).	M 2 (souche-type).	M 3 (3 souches). —	M 4 (?) (5 souches). —	Modalités des expériences.
Mortalité (%)......	50,64	55,99	79,82	49,43	Ouverture immédiate des ampoules après lyophilisation
Lysotypie :					
1. Suspension.....	M 1	M 2	M 3	M 4 (?)	
2. Culture........	M 1	M 2	M 3	M 4 (?)	
Lysogénie pour :					
S. typhi A........	—	—	+	+	
» M 1.......	—	—	+	+	
» M 2.......	—	—	+	+	
» M 3.......	—	—	—	—	
» M 4 (?)....	—	—	—	—	
Mortalité (%)......	68,06	77,12	93,20	96,30	Ouverture des ampoules après lyophilisation et chauffage à 100°C × 30 mn
Lysotypie :					
1. Suspension.....	M 1	M 2	M 3	M 4 (?)	
2. Culture........	M 1	M 2	M 3	M 4 (?)	
Lysogénie pour :					
S. typhi A........	—	—	+	+	
» M 1.......	—	—	+	+	
» M 2.......	—	—	+	+	
» M 3.......	—	—	—	—	
» M 4 (?)....	—	—	—	—	

(*) Titre des suspensions bactériennes avant lyophilisation : 1.10^9 à 1.10^{10} bactéries/ml.

La proportion des bactéries survivantes après lyophilisation simple et après lyophilisation suivie de chauffage, a été appréciée par des numérations sur milieu gélosé. Les lysotypies ont été faites suivant une variante de la technique originelle de Craigie.

La stabilité de chaque lysotype a été appréciée sur deux préparations microbiennes obtenues successivement à partir du même produit lyophilisé et éprouvées par les bactériophages spécifiques : 1° la suspension résultant de la réhydratation du contenu des ampoules; 2° une subculture en eau peptonée.

La lysogénie de certains lysotypes a été recherchée dans les filtrats de culture avant et après la lyophilisation.

Les numérations bactériennes, les lysotypies, la mise en évidence de la lysogénie ont été faites sur le même milieu gélosé (peptone trypsique, 20 °/₀₀, chlorure de sodium, 6 °/₀₀; gélose en branches, 17 °/₀₀; eau, 1000; pH 7,5) et ces diverses épreuves ont été lues après une incubation de 18 à 20 h à 37°C.

Les premiers résultats qui font l'objet de cette Note concernent d'une part les lysotypes E 10, J 3, M 2, M 3, M 4 (?), 37 et 46 découverts par le Centre français de Lysotypie entérique [(5), (6)] et d'autre part les lyso-

types A, B 2, C 1, C 4, C 5, D 1, D 2, E1 *a*, E 3, F 1, G, J 1, L 1, M 1, N, 28, 34, 35, 38 et 42. Ils révèlent que la lyophilisation n'altère pas la sensibilité de *S. typhi* aux bactériophages Vi. Le comportement individuel de chaque souche à l'égard des 76 bactériophages d'épreuve est resté le même avant et après lyophilisation, à condition cependant que les cultures soient au départ riches en antigène Vi, qu'elles ne présentent aucun signe de dégradation dans leur sensibilité et leur résistance aux bactériophages de la lysotypie et qu'elles donnent une image lysotypique caractéristique.

Aucune sélection d'une variété R ou non Vi n'a été observée, même après dessication en solution aqueuse de chlorure de sodium : malgré une mortalité atteignant 99,95 %, les lysotypes des cultures B 2, E1 *a* et F 1 lyophilisées dans ces conditions ont été retrouvés sans altération dans les subcultures. Les lysotypes M 1, M 2, M 3 et M 4 (?) ont été particulièrement étudiés : comme pour les autres lysotypes l'abaissement du taux de survie par chauffage après lyophilisation n'entraîne pas de modifications décelables de la sensibilité aux bactériophages de la lysotypie. De plus, on retrouve dans les filtrats des subcultures des souches M 3 et M 4 (?) les bactériophages de lysogénie actifs sur les lysotypes A, M 1 et M 2; leurs caractéristiques, en particulier leur spectre d'activité et la morphologie de leurs plages, sont analogues à celles des bactériophages décelés dans les filtrats des cultures d'origine (tableau I).

Quant au classique milieu bouillon-sérum couramment employé dans les collections microbiennes pour la lyophilisation des *Salmonella*, nous avons pu constater que son efficacité dans la conservation des lysotypes Vi de *S. typhi* était du même ordre que celle de la solution de peptone à 30 ‰ utilisée dans le présent travail.

(*) Séance du 25 juin 1962.
(1) Avec la collaboration technique de Mme Gisèle Diverneau.

(2) R. Combes, A. M. Staub et L. Le Minor, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 75-81.
(3) A. German, S. Lambin et W. Sigrist, *Ann. Pharm. Fr.*, 19, 1961, p. 255-266 et 346-357.
(4) R. I. N. Greaves, *in* L. R. Rey, *Traité de lyophilisation*, Hermann, Paris, 1960.
(5) P. Nicolle et J. F. Vieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4222.
(6) P. Nicolle et J. F. Vieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4527.
(7) F. J. Siler, *Amer. J. Publ. Hlth.*, 26, 1936, p. 219.
(8) Lord Stamp, *J. Gen. Microbiol.*, 1, 1947, p. 251.
(9) H. L. Wolff, *Ant. v. Leeuwenhoek*, 18, 1952, p. 113-124.
(10) Microsublimateur Usifroid M. S. 12 et Congélateur centrifuge Usifroid.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

VIROLOGIE. — *Sur le comportement des suspensions de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque jaune du Navet. Étude de l'action du versène.* Note (*) de MM. **Léon Hirth**, **Paul Horn** et **Claude Strazielle**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les molécules d'acide ribonucléique (RNA) du virus de la mosaïque jaune du Navet (V. M. J. N.) ont en tampon phosphate pH 7,0 un S_{20} de 21,5. Si le RNA, précipité par l'alcool, est remis en suspension dans du versène le S_{20} accuse une chute très sensible indiquant une fragmentation de la molécule. Un tel phénomène n'a pas lieu avec le RNA du virus de la mosaïque du Tabac.

Il ressort des résultats exposés dans une Note précédente (1) que l'acide ribonucléique (RNA) extrait du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) ne montre, en présence de versène, ni variation de masse moléculaire, ni variation de constante de sédimentation, ce qui semble exclure l'existence de sous-unités reliées entre elles par des ions lourds (Mg). Par contre, les dites suspensions présentaient une viscosité non newtonnienne qui suggérait pour le RNA une organisation en bâtonnet. Étant parvenus par ailleurs (2) à isoler le RNA d'un virus de la Mosaïque Jaune du Navet (V. M. J. N.) sous une forme relativement monodispersée, nous avons repris avec lui le type d'études entreprises avec le RNA du V. M. T.

La présente Note rapporte les résultats obtenus.

Matériel et méthode. — Le RNA du V. M. J. N. est obtenu en utilisant des techniques déjà décrites (2). Il est précipité une ou plusieurs fois par l'alcool acétate et remis en suspension, partie dans du tampon phosphate, partie dans du versène.

Les molarités des deux tampons peuvent varier de 0,1 M à 0,001 M.

Deux heures après la remise en suspension les mesures de sédimentation et les tests biologiques sur *Brassica chinensis* var. *Petsaï* sont effectués. En même temps une fraction du RNA en suspension dans le versène est précipitée par l'alcool, remis en suspension dans du $MgSO_4$ pH 6,8, 0,1, 0,01 ou 0,001 M et mis à dialyser pendant 12 h contre une solution de $MgSO_4$, de même concentration molaire. Sur les suspensions ainsi obtenues, dont on évalue la concentration, de nouvelles mesures de sédimentation et de pouvoir infectieux sont réalisées.

Dans deux cas, des expériences identiques ont été effectuées avec le RNA du virus de la mosaïque du Tabac.

Résultats. — Au cours de 12 essais différents, réalisés dans les conditions décrites ci-dessus, nous avons tout d'abord confirmé des résultats précédemment exposés, à savoir la grande reproductibilité de la valeur moyenne de 21,5 du S_{20} du RNA du V. M. J. N. et la faible polydispersité des suspensions étudiées.

Par ailleurs nous avons mis en évidence des phénomènes qui n'ont pas été retrouvés avec le RNA du V. M. T. La remise en suspension du RNA dans du versène se traduit par une chute immédiate du S_{20} de la préparation. Les valeurs de la constante de sédimentation s'échelonnent entre 9 et 13,6. La polydispersité des suspensions varie d'une préparation à l'autre, mais est toujours relativement importante surtout si on la compare à celle des suspensions initiales.

— Au point de vue biologique les préparations initiales de RNA dans le phosphate, provoquent l'apparition de lésions chlorotiques et d'infection généralisée sur *Brassica chinensis* var. *Petsaï* ou *Wong-Bok*. Les suspensions dans le versène se sont également révélées infectieuses et il n'a pas été possible de déceler de différences significatives entre le nombre des lésions produites sur les plantes entre les deux types de préparations ([3]). L'action de la ribonucléase à 2 μg/ml pendant 10 mn à + 4° détruit les propriétés infectieuses des deux types de suspensions.

— Lorsque le RNA en suspension dans le versène, est précipité par l'alcool, remis en suspension dans du $MgSO_4$ de molarité variable et dialysé 24 h contre ce même solvant, les S_{20} des suspensions obtenues sont considérablement augmentés ($S_{20} = 28$ à 40) par rapport à la solution initiale dans le versène. Les propriétés infectieuses de ces suspensions sont voisines, à concentrations égales, de celles obtenues dans le phosphate et dans le versène; la ribonucléase les inactive complètement.

Au cours de contrôles effectués avec le RNA du virus de la mosaïque du Tabac, on ne constate aucune diminution du S_{20}, ni même une augmentation de la polydispersité de la suspension par rapport à celle constatée dans le phosphate (les suspensions de RNA de T. M. V. sont toujours beaucoup plus polydispersées que celles de V. M. J. N.). Par contre, la remise en suspension dans du $MgSO_4$ provoque une augmentation considérable du S_{20} qui devient supérieur à 40. On observe également une diminution assez sensible du nombre des lésions locales obtenues sur *Nicotiana Xanthi* n. c. Ces faits sont en faveur d'une agrégation des molécules de RNA du T. M. V. en présence d'ions lourds.

Conclusions. — Les résultats exposés mettent l'accent sur quelques caractères particuliers des suspensions de RNA du V. M. J. N. A la stabilité relativement bonne des suspensions en tampon phosphate se substitue une fragilité des molécules de RNA quand les ions lourds présents dans le milieu sont complexés par du versène. Les suspensions ainsi obtenues sont polydispersées et l'étude des diagrammes de sédimentation montre l'existence d'un certain nombre de fractions de tailles différentes.

Par ailleurs les suspensions de RNA dans le versène contiennent toujours des proportions, variables, mais souvent importantes de molécules intactes qui peuvent rendre compte de la conservation des propriétés biologiques des suspensions. Toutefois dans un cas où le RNA était spontanément

dégradé et où le S_{20} était égal à 4 la suspension obtenue était dépourvue de pouvoir pathogène : la totalité de la molécule semble donc nécessaire à l'expression des propriétés biologiques.

Les observations rapportées ci-dessus montrent que si les suspensions de RNA du V. M. T. sont stables en présence de versène, celles de RNA du V. M. J. N. sont très sensibles aux variations de leur teneur en ions lourds.

Cette différence de comportement suggère des différences de structure entre les deux types de RNA.

Toutefois, seuls les résultats d'expériences complémentaires, rapportés dans une seconde Note permettront d'interpréter les faits rapportés ici.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2625.

(2) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1500.

(3) L'absence de différences significatives entre le nombre de lésions obtenues avec le RNA témoin et le RNA traité, peut être due, entre autres, au fait que le versène semble augmenter la sensibilité des plantes à l'infection par le V. M. J. N.

(*Département des Applications biologiques,*
Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 mn.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1962.

The effects of nuclear weapons. Editor SAMUEL GLASSTONE. Revised edition Prepared by the UNITED STATES DEPARTMENT OF DEFENSE. Published by the UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, April 1962; 1 vol. 23 cm.

Der Bergbau in Geschichte, Ethos und Sakralkultur, von GEORG SCHREIBER. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, 1962; 1 vol. 24 cm.

Physikertagung Wien hauptvorträge von der gemeinsamen Jahrestagung 1961 *des verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften und der österreichischen physikalischen Gesellschaft,* von E. BRÜCHE. Mosbach/Baden, Physik Verlag, 1962; 1 vol. 23,5 cm.

Publication de l'Observatoire d'Abbadia. *Mouvements propres de* 913 *étoiles repérées de la zone du catalogue photographique de Bordeaux,* par LOUIS ETCHEGORRY et MARTIN TELLECHEA. Extrait du *Journal des Observateurs,* vol. 45, n°s 1-2, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Évolution des sciences. *Cerveaux d'animaux disparus. Essai de paléoneurologie,* par COLETTE DECHASEAUX. Préface de *Jean Piveteau.* Paris, Masson, 1962; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Jean Piveteau).

Centre international de synthèse. *La vie et l'œuvre de Réaumur* (1683-1757). Préface de PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Presses universitaires de France, 1962; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Physique des peintures. Vernis et pigments. Tome 2, par GEORGES CHAMPETIER et HENRI RABATÉ. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 25 cm.

Électronique, par ROBERT GUILLIEN in *Euclide.* Deuxième édition refondue. Tome 1 : *Tubes électroniques à vide. Amplificateurs.* Tome 2 : *Oscillations-Hyperfréquences. Tubes à gaz.* Tome 3 : *Semiconducteurs. Cellules photoélectriques et compteurs.* Tome 4 : *Télévision et radar. Calcul électronique. Servomécanismes.* Paris, Presses universitaires de France, 1961; 4 vol. 18,5 cm (présenté par M. Gustave Ribaud).

Université de Toulouse. Faculté des sciences. *Laboratoire de génie électrique. Travaux et publications.* Année 1961; 1 fasc. 26,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Modération des neutrons aux très basses températures,* par ALBERT LACAZE. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2012. Grenoble, Centre d'études nucléaires, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Étude de la diffusion des neutrons rapides. Section efficace de déplacement,* par JEAN-PAUL MILLOT. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2142. Fontenay-aux-Roses, Centre d'études nucléaires, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Le Portugal hydrominéral, par LUIZ DE MENEZES CORREA ACCIAIUOLI. Volume II. Lisbonne, Direction générale des Mines et des Services géologiques, 1953; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XIV. *Structure électronique des molécules. Molécules diatomiques. Petites molécules. Hydrocarbures saturés. Molécules conjuguées. Molécules d'intérêt biochimique*, par RAYMOND DAUDEL. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Chimie industrielle, in *Euclide. La grande industrie chimique*, par HENRI GUÉRIN. Tome I. *Les industries du soufre et de ses composés*. Préface de LOUIS HACKSPILL. Paris, Presses universitaires de France, 1962; 1 vol. 18 cm (présenté par M. Louis Hackspill).

L'œuvre de l'Abbé Henri Breuil (1877-1961), par RAYMOND LANTIER, in *Revue archéologique*, 1962, n° 1. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Chimie et industrie, vol. 87, n° 4 *bis*, avril 1962. *Conférence internationale des arts chimiques*. Paris, Édition des Presses documentaires; 1 vol. 27 cm.

Animals and Man in Space a chronology and annotated bibliography through the year 1960, by DIETRICH E. BEISCHER, ALFRED R. FREGLY. Foreword by J. P. POLLARD. Washington, Office of naval research, Department of the Navy; 1 fasc. 27 cm.

L'école de médecine de Montpellier à travers les âges, par GASTON GIRAUD. Supplément au *Montpellier-médical*, janvier 1959, n° 1, tome LV; 1 fasc. avec planches, 33 cm.

Formulaire de mathématiques à l'usage des physiciens et des ingénieurs, publié sous la direction de MAURICE FRÉCHET. Fasc. III. *Géométrie*, sous la direction de RENÉ GARNIER. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1962; 1 vol. 24 cm.

Entomologie appliquée à l'agriculture. Traité publié sous la direction de A. S. BALACHOWSKY. Tome I. *Coléoptères*. Premier volume. Paris, Masson, 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Cancérologie comparée. Cancer spontané. Cancer expérimental, par CHARLES LOMBARD. Paris, G. Doin, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Clément Bressou).

Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'Outre-Mer. Description physique et chimique des minéraux. Étude des conditions géologiques de leurs gisements, par ALFRED LACROIX. Tome I, nouveau tirage. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1962; 1 vol. 25 cm.

Ciba foundation symposium on Pulmonary structure and function. Editors A. V. S. DE REUCK and MAEVE O'CONNOR. London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 21 cm.

Nuclear Propulsion for merchant ships, by A. W. KRAMER. Washington, Division of technical information United States Atomic energy Commission, 1962; 1 vol. 23 cm.

Neutron absorber materials for reactor control, edited by W. KERMIT ANDERSON and J. S. THEILACKER. Washington, Naval Reactors, Division of Reactor development United States Atomic energy Commission, 1962; 1 vol. 23 cm.

La logique appliquée, par GILBERT BÉVILLE. Paris, Gauthier-Villars, et Les Éditions d'organisation, 1962; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JUILLET 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur GABRIEL BERTRAND, par M. **MARCEL DELÉPINE.**

C'est avec une bien grande tristesse que nous avons appris la mort de notre confrère **GABRIEL BERTRAND**, élu Membre de notre Académie en 1923. Au sentiment de la disparition de ce savant éminent, s'ajoute pour moi-même le regret d'avoir perdu un ami de vieille date.

La première fois que je vis Gabriel Bertrand, ce fut en 1894, alors que j'étais dans ma troisième et dernière année d'étudiant en Pharmacie. Il allait soutenir une thèse de pharmacien de 1re classe intitulée : *le xylose ou sucre de bois*. Ce qui avait attiré l'auditoire, c'est que cette thèse comportait l'emploi de la notation atomique non encore utilisée à l'École de Pharmacie. Cette thèse fut présidée par Béhal, champion de ladite notation qu'il enseignait dans un cours libre. Par la suite, nous nous rencontrâmes aux séances de la Société chimique de Paris.

La carrière de Gabriel Bertrand fut si lumineuse et si féconde qu'on éprouve la crainte de ne pouvoir l'élever à la juste et légitime glorification qu'elle mérite.

Heureusement, nous possédons un document qui, bien que vieux d'un quart de siècle, sous le nom de *Jubilé scientifique de M. Gabriel Bertrand* célébré à l'Institut Pasteur, contient une série d'appréciations élogieuses qui perpétueront la science de notre confrère, louanges émanées de tous les maîtres de nos grandes institutions scientifiques, auxquelles se sont jointes une multitude d'adresses de savants de Sociétés étrangères. C'était à l'occasion de sa retraite de professeur de la chaire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris en 1937; disons tout de suite que cela n'interrompit pas la marche de ses travaux qui durèrent encore plus de vingt ans. Leur étendue fut littéralement formidable : plus de 600 publications sont sorties de sa plume.

Gabriel Bertrand est né le 17 mai 1867 à Paris. En 1886, après son baccalauréat, il s'inscrivit comme stagiaire à l'École de Pharmacie de Paris. En même temps, il s'était fait admettre au laboratoire d'Enseignement chimique créé par Frémy au Muséum d'Histoire naturelle, rue de Buffon. Son intelligence lui valut de remporter tous les premiers prix de cette organisation. Avide de connaissances, il ne manqua pas de suivre de nombreux cours du Muséum.

Dès 1889, il fut accueilli par Dehérain et Maquenne et l'année suivante, en 1890, nommé préparateur du cours de Chimie organique d'Arnaud, poste qu'il occupa pendant dix années. Durant cette période, il avait déjà accompli de nombreux travaux qui attirèrent sur lui l'attention et les récompenses de multiples Sociétés savantes.

En 1894, prix Montyon de Physiologie expérimentale de l'Académie des Sciences, en commun avec Physalix, pour la vaccination antivenimeuse; en 1895, prix Leblanc de la Société chimique de Paris qui lui fut remis par Maquenne; en 1896, prix Buignet de l'Académie de Médecine pour ses travaux sur les oxydases; médaille d'Or d'Olivier de Serres de la Société nationale d'Agriculture pour la même raison; en 1898, une partie du prix Jecker de l'Académie des Sciences.

(Pour ne pas y revenir, ajoutons que plus tard Gabriel Bertrand obtint le prix Jecker en entier et en 1944 la médaille Lavoisier.)

Les distinctions acquises au Muséum lui valurent l'estime d'Émile Duclaux et lorsque celui-ci vint à succéder à Pasteur, en 1897, il demanda à Gabriel Bertrand de collaborer au fonctionnement de l'Institut de Chimie biologique créé à l'Institut Pasteur.

Duclaux était professeur de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, mais son enseignement était donné à l'Institut Pasteur. Lorsqu'il mourut, Gabriel Bertrand fut d'abord chargé de cours de 1905 à 1908, puis nommé professeur en 1908; comme son prédécesseur il enseigna et travailla à l'Institut Pasteur, pendant les 29 ans qui le conduisirent à la retraite. Il continua d'ailleurs à travailler dans cet Institut, pour ainsi dire, jusqu'à ses derniers jours. Nous concevons combien l'Institut Pasteur doit être affligé de la disparition de celui qui participa si glorieusement à son illustration.

C'est par l'étude du xylose qu'il inaugura ses publications scientifiques, en 1891. Il en donna des réactions variées et la préparation à l'état pur C'était une belle amorce d'investigations dans le domaine des glucides.

Avant de revenir à ces derniers, il fit, avec Phisalix sur les venins du crapaud, des vipères, du cobra, nombre de communications qui aboutirent à la découverte de la vaccination antivenimeuse, ce que l'Académie de Médecine avait tenu à récompenser en 1896.

Mais déjà, en 1894, le règne végétal avait été abordé par l'étude du latex de l'arbre à laque du Tonkin. Bertrand démontra qu'on pouvait en extraire une diastase, la *laccase*, une huile phénolique, le *laccol*, lesquels en

réagissant l'un sur l'autre à l'air se transforment en un magnifique vernis noir. Cette transformation a lieu sous l'influence de l'oxygène et a donné naissance à la découverte des *oxydases.* Auparavant, on estimait que les diastases ne pouvaient être que des agents d'hydratation. La laccase fut caractérisée dans bien d'autres végétaux.

Gabriel Bertrand montra qu'une multitude d'autres composés phénoliques : acide gallique, tannin, pyrogallol, résine de gaïac, etc., sont attaqués avec des colorations intenses des plus variées, avec absorption mesurable d'oxygène. Ces expériences, répétées lors des séances de la Société chimique, émerveillaient littéralement les auditeurs.

Mais des recherches plus approfondies devaient apporter une nouveauté bien autrement importante. Ayant observé que les cendres de la laccase contenaient du manganèse, il attribua à ce métal le rôle de catalyseur et démontra ultérieurement qu'il est universellement présent chez les êtres vivants, végétaux ou animaux. Et surtout, que des quantités parfois infinitésimales peuvent intervenir dans leur croissance. Par exemple, en 1912, il écrivait que le développement de l'*Aspergillus niger* est influencé par la présence dans son milieu de culture d'un dix-milliardième de ce métal, soit 1 mg dans 10 000 m^3.

Bien auparavant, dès 1897, il pouvait écrire : « Désormais, il faudra tenir compte, dans l'étude des ferments solubles non seulement de la substance organique et très altérable à laquelle nous attachons jusqu'ici toute l'idée du ferment soluble, mais encore de celles qu'on pourrait appeler *coferments,* ici minérales, là peut-être organiques, qui forment avec la première, le système véritablement actif ».

De ce genre de constatation naquit la notion d'*oligoélément* qui lui assura une réputation mondiale. Nous y reviendrons après avoir rapporté une autre découverte contemporaine des débuts de notre confrère : la bactérie du sorbose. *L'étude biochimique de la bactérie du sorbose* fut d'ailleurs le titre de sa thèse de Doctorat ès-sciences soutenue en 1904.

Voici ce dont il s'agit. En 1852, Pelouze avait découvert dans le jus de sorbe un sucre, le sorbose qui n'avait été retrouvé que rarement par d'autres chercheurs ultérieurs; le sucre réel d'origine étant la sorbite. Gabriel Bertrand reconnut que cette sorbite était transformée en sorbose par suite de l'ensemencement accidentel du jus de sorbe par un microbe, le *Bacterium xylinum,* apporté par la mouche des vinaigreries, lequel provoque l'oxydation par l'oxygène de l'air. Toute autre source de sorbite donne naturellement du sorbose et, à ce sujet, il est intéressant de rappeler que la sorbite s'obtient en hydrogénant le glucose ordinaire et qu'à son tour le sorbose est le point de départ de la fabrication de l'acide ascorbique ou vitamine C dont l'emploi médical est si apprécié. C'est-à-dire que le sorbose est maintenant fabriqué en grand par tonnes, toujours avec le concours d'une bactérie oxydante. (On cite d'autres noms pour ces bactéries, par exemple : *Acetobacter suboxydans.*)

Il convient d'ajouter que ce genre d'oxydation s'étend à bien d'autres alcools plurivalents tels que l'érythrite, l'arabite, la mannite, voire même la glycérine, etc...; par contre, le glycol, la xylite et la dulcite restent inaltérés. On peut même prendre des polyols spéciaux, comme la perséite, la volémite, la glucoheptite et en faire les cétoses correspondants : perséulose, volémose, glucoheptose. On crée ainsi de nouveaux types dont l'ensemble suggère des relations de structure des polyols mis en jeu.

Si au lieu de polyols, on prend des sucres aldéhydiques, on les transforme en acides alcools. Je ne puis citer les collaborateurs qui ont partagé ces recherches.

La découverte de l'influence du manganèse sur le développement des organismes vivants fut le prologue d'innombrables recherches relatives à l'importance de tel ou tel élément, aussi bien un métal qu'un métalloïde, dans les organismes vivants. Des centaines d'articles ont fait connaître l'objet de ces recherches. Voici les éléments qui furent étudiés :

Aluminium, argent, arsenic, baryum, strontium, bore, cobalt, nickel, cuivre, étain, manganèse, plomb, potassium, sodium, silicium, soufre, potassium, titane, zinc, fer.

Chacun de ces corps fut l'objet des investigations expérimentales nécessaires et combien minutieuses. Pour prouver qu'un élément existe dans une matière donnée, il faut évidemment que les réactifs qui serviront à le révéler en soient rigoureusement dépourvus et ensuite, vu sa petite quantité, coordonner ses réactions les plus sensibles et le doser, que ce soit par pesée, par spectroscopie, colorimétrie, chromatographie, etc. Aujourd'hui, on ajouterait les révélations par les éléments marqués, éventuellement.

En plus, la localisation demande une multiplication d'essais qui exigent une véritable foi dans le but à atteindre. Il y a lieu, en outre, de montrer que la présence, l'absence ou l'insuffisance de tel ou tel élément influence l'évolution du sujet soumis à l'expérience.

On s'explique ainsi que Gabriel Bertrand ait dû créer ou améliorer les méthodes d'analyse de nombre d'éléments : manganèse, bore, zinc, alcaloïdes, métaux alcalins, dosages des sucres, etc. Ce fut un travail d'une extrême étendue.

Comme modèle de raffinement de certaines recherches, citons la controverse qu'il y eut entre Gabriel Bertrand et Armand Gautier à propos de la présence de l'arsenic dans les organes des animaux, voire de l'homme; Armand Gautier utilisait les méthodes de destruction classiques : oxydation nitrique, calcination sulfurique, etc. Gabriel Bertrand eut recours à la combustion de la matière organique dans la bombe calorimétrique, ce qui se fait sans aucune addition de réactif; en même temps il modifiait la méthode de Marsh qui lui permettait d'avoir un anneau très net avec un demi-millième de milligramme d'arsenic.

Le bore (surtout étudié avec Agulhon et Silberstein) fut reconnu universellement répandu dans les végétaux et les animaux. La connaissance de

la déficience du bore dans certains sols à permis, grâce à l'apport de ce métalloïde dans les engrais, de juguler une maladie dite du cœur de la betterave qui en faisait littéralement péricliter les cultures.

Autre exemple. En Nouvelle-Zélande les moutons de certains pâturages y périssaient. Une analyse du sol ayant montré l'absence ou l'insignifiance de la présence du cobalt qui existe normalement dans les animaux, on y remédia en l'introduisant dans le sol. La maladie s'évanouit. On sait aujourd'hui que le cobalt est l'élément fondamental de la vitamine B_{12} ou cyanocobalamine.

Ces exemples montrent que grâce à ce genre de recherches on sait intensifier les cultures, fertiliser le sol, en maintenir le rendement, veiller rationnellement à l'accroissement du cheptel et assurer au mieux les besoins de l'humanité.

On peut aussi tenter de protéger les animaux et les végétaux par l'emploi de parasiticides; Gabriel Bertrand a trouvé dans la chloropicrine un élément de défense auquel il a consacré quatorze Notes dans nos Comptes rendus : (avec Brocq-Rousseu, Dassonville et Mme Rosenblatt).

Comme recherches très poussées de la présence d'éléments disséminés dans la nature, citons celles que Gabriel Bertrand exécuta avec son fils Didier sur la présence du rubidium, éventuellement du césium, dans les plantes, les animaux, les terres arables, le sang humain, le café; plus de vingt Notes dans nos *Comptes rendus* y ont été consacrées. Et Didier Bertrand a su pour son propre compte ajouter de nouvelles conquêtes dans le domaine des oligoéléments : vanadium, molybdène, principalement.

Rappelons enfin que le zinc, si merveilleusement étudié par Raulin, fut l'objet de travaux nouveaux entrepris avec Javillier, grâce à la création d'un mode de dosage des plus précis. Il fut établi que l'addition de manganèse créait une véritable synergie dans la culture de l'*Aspergillus niger*. Cette addition peut même accélérer l'oxydation de l'alcool en acide acétique par le *Bacterium aceti*, comme cela fut constaté dans un travail avec Sazerac.

Aux études sur la laccase se sont ajoutées des recherches sur d'autres diastases : tyrosinase, sucrase, cellase, amygdalase, émulsine, oxydases des champignons, pectase, salicinase. Les noms de Compton, Holderer, Bourquelot, Mlle Rosenband, Mallèvre M. et Mme Rosenblatt, Muttermileh se trouvent associés à celui de Bertrand dans ces nombreux travaux.

L'extraction des principes actifs des végétaux et des animaux a conduit Gabriel Bertrand à l'étude de l'essence de Niaouli, de la matière colorante du pollen, du bolétol, de la bufonine, de la vicianine, de l'essence de café, de la pseudomorphine, du maté, des cafés sans caféine, du guarana, etc.

J'omets les noms d'un nombre considérable de collaborateurs que Gabriel Bertrand a pu puiser parmi les chercheurs qui fréquentèrent son laboratoire. Il y en eut plus de 250, dont presque la moitié d'étrangers.

Inutile d'ajouter que pendant la guerre de 1914, le laboratoire de l'Institut Pasteur fut un modèle d'activité et d'utilité. A signaler les conseils relatifs à l'hygiène de l'air des sous-marins et l'étude des moyens de protection contre les gaz asphyxiants.

Gabriel Bertrand fit partie d'une multitude d'organismes scientifiques : Institut de France, Académie des Sciences, Académies de Médecine, d'Agriculture, de Pharmacie, Société chimique de France, Société de Chimie biologique, Société de Biologie, Conseil d'Hygiène et de Salubrité publique de la Seine, Palais de la Découverte et j'en oublie. Il présida la plupart de ces groupements; en particulier, l'Académie des Sciences en 1943.

Il assista à presque tous les Congrès internationaux de Chimie où la réputation de ses travaux lui conférait une autorité dont notre pays pouvait être fier.

Il a participé à bien des missions : il s'est rendu aux États-Unis, au Brésil, en Argentine, en Espagne, en Italie, en Suisse, en Hollande, en Russie, en Belgique. Nombre de pays tinrent à se l'associer dans leurs Académies ou Sociétés savantes.

Le gouvernement a récompensé sa constante activité en lui conférant le grade de grand Officier de la Légion d'honneur.

Notre compagnie s'associe au deuil cruel qui vient de frapper Didier Bertrand, Mme Georges Bougault, son mari et leurs enfants. Qu'ils soient tous assurés que nous conserverons fidèlement le souvenir de Gabriel Bertrand qui a si bien servi la Science, pour le plus grand honneur de notre pays.

CORRESPONDANCE.

M. **Jan Hendrik Oort**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le tome 252 (janvier-juin 1961) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

Mlle **Marguerite Perey** adresse en hommage à l'Académie une collection de tirages à part de ses travaux et un exemplaire de sa thèse, soutenue en 1946 et intitulée : *L'élément* 87 : *Actinium* K.

Le Laboratoire de géologie de l'Université de Grenade adresse une série de Publications parmi lesquelles : *Estudios sobre las series de Sierra Nevada y de la Llamada Mischungszone*, par Paul Fallot, Anne Faure-Muret, José Maria Fontboté et Luis Solé Sabaris; *Paul Fallot*, par José Maria Fontboté (deux textes différents) et un extrait du *Livre à la mémoire du Professeur Paul Fallot* publié par la Société géologique de France.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de quelques synthèses de colorants thiaziniques et indaminiques amorcées par les rayonnements ionisants*, par Serge Balestic (Thèse, Paris).

2° Id. *L'or*-198 *et le rose bengale marqué à l'iode*-131 *dans le diagnostic des affections hépato-vésiculaires*, par Justin Manambelona Razafimalaza (Thèse, Paris).

3° Id. *Microscopie à haute température*, par Pierre Rousseau (Thèse, Paris).

4° Id. *Contribution à l'étude des réactions*

$$\pi^- + p \to \pi^0 + n \quad \text{et} \quad \pi^- + p \to \pi^0 + \pi^0 + n$$

aux énergies des maxima de la section efficace totale de l'interaction π^- *nucléon dans l'état de spin isobarique* $T = 1/2$, par René Turlay (Thèse, Paris).

5° Id. *Nouveaux aspects de l'excitation nucléaire par diffusion de particules alpha*, par Jean Saudinos (Thèse, Paris).

6° Id. *Mesure de sections efficaces de photoproduction de neutrons en valeur absolue*, par Claude Schuhl (Thèse, Paris).

7° Jean-Pierre Kahane. *Teoria constructiva de funciones. — Algebras de convolucion de sucesiones, funciones y medidas sumables.*

8° *Information bulletin for the Southern hemisphere* (La Plata, Argentine), n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Nombre des extensions d'un degré donné d'un corps $\mathfrak{p}$-adique : suite de la démonstration.* Note (*) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans ma Note précédente (1), j'ai donné les formules pour les nombres $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n,j}$, $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n}$, $\mathfrak{N}_{k,n}$ des extensions de degré n d'un corps $\mathfrak{p}$-adique k, qui sont respectivement : 1° complètement ramifiés et de différente $\mathfrak{D} = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$, où $\mathfrak{p}$ et $\mathfrak{P}$ désignent les idéaux premiers de k et de son extension considérée K (la formule pour $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n,j}$ s'applique encore quand k est un corps des séries formelles sur un champ de Galois); 2° complètement ramifiées; 3° quelconques, et j'y ai commencé la démonstration de ces formules. Je la continue ici, en conservant les notations de la Note citée.

3. Soient $\alpha \in \mathfrak{k}$ séparable sur k et $C_\alpha = C(\alpha, \Delta(f)^-; \mathfrak{k})$ le plus grand cercle de centre α dans $\mathfrak{k}$ ne contenant aucun de ses conjugués $\alpha' \neq \alpha$ par rapport à k [c'est le cercle non circonférencié de centre α et de rayon $\Delta(f)$, où $f = T.\alpha$]. Alors, tout $\beta \in C_\alpha$ est plus près de α que de tout son conjugué $\alpha' = \alpha$ par rapport à k. Il en résulte $k(\beta) \supseteq k(\alpha)$. En effet, tout conjugué de $\alpha - \beta$ par rapport au corps (qui est complet) $k(\beta)$ est de la forme $\alpha' - \beta$, où α' est un conjugué de α par rapport à k, et, en plus, on doit avoir $|\alpha' - \beta| = |\alpha - \beta|$, ce qui implique $\alpha' = \alpha$. Par suite, $\alpha - \beta$ et, également, $\alpha = (\alpha - \beta) + \beta$ n'a d'autre conjugué par rapport à $k(\beta)$ que lui-même. Étant séparable par rapport à k, α l'est, *a fortiori*, par rapport à $k(\beta)$, ce qui implique $\alpha \in k(\beta)$ et $k(\beta) \supseteq k(\alpha)$. En particulier, $(k(\beta) : k)$ est $\geqq (k(\alpha) : k)$ et l'égalité de ces degrés implique $k(\beta) = k(\alpha)$ (et la séparabilité de β par rapport à k). En plus, dans ce cas, pour toute paire σ_1 et $\sigma_2 \neq \sigma_1$ d'automorphismes de $k(\alpha)/k$ dans $\mathfrak{k}$, $d(\sigma_1.\beta, \sigma_1.\alpha)$ et $d(\sigma_2.\beta, \sigma_2.\alpha)$ sont égaux à $d(\beta, \alpha) < \Delta(f)$, qui est $\leqq d(\sigma_1.\alpha, \sigma_2.\alpha)$, d'où résulte $d(\sigma_1.\beta, \sigma_2.\beta) = d(\sigma_1.\alpha, \sigma_2.\alpha)$. Ainsi, les distances mutuelles des conjugués d'un $\beta \in C_\alpha \cap \mathfrak{k}^{(n)}$ sont les mêmes que celles des conjugués de α, d'où résulte, si $g = T.\beta$, que $M_g(r) = M_f(r)$ et, en particulier, $\mathfrak{D}_g = \mathfrak{D}_f$; d'autre part, manifestement, on a $|\beta| = |\alpha|$.

4. K/k étant une extension séparable de degré $(K : k) = n$ fini, soient K_k l'ensemble des $\alpha \in K$ tels que $K = k(\alpha)$, $(K; \mathfrak{D})$ celui des entiers $(|\alpha| \leqq 1)$ $\alpha \in K_k$, dont la différente $\mathfrak{D}_{\alpha/k} = \mathfrak{D}_{T.\alpha}$ est $\mathfrak{D}$, $K^{(d)} = (K; \mathfrak{D}_{K/k})$ celui des éléments discriminantiels de K/k, autrement dit celui de ses entiers dont la différente est égale à celle de K/k (c'est-à-dire a la plus grande valuation possible). Si $|\alpha| \leqq 1$, les $d(\alpha, \sigma.\alpha)$ sont $\leqq 1$, d'où, si $f = T.\alpha$, $|\mathfrak{D}_f| = |f'(\alpha)|$ est $\leqq \Delta(f)$. Si $\alpha \in (K; \mathfrak{D})$ et si $\beta \in C_\alpha \cap \mathfrak{k}^{(n)}$, on a $k(\beta) = k(\alpha)$, $|\beta| = |\alpha| \leqq 1$ et $\mathfrak{D}_{\beta/k} = \mathfrak{D}_{\alpha/k} = \mathfrak{D}$, donc $\beta \in (K; \mathfrak{D})$.

Or, $d(\beta, \alpha) < |\mathfrak{D}| = |\mathfrak{D}_f|$ implique $d(\beta, \alpha) < \Delta(f)$, donc $\beta \in C_\alpha$. Donc, si $r < |\mathfrak{D}|$, $(K; \mathfrak{D})$ (et, en particulier, $K^{(d)}$ si $\mathfrak{D}_{K/k} = \mathfrak{D}$) est une réunion de cercles de rayon r dans $\mathfrak{k}^{(n)}$, et il en est de même pour les ensembles $(K; \mathfrak{D})_\wp$, $(K^{(d)})_\wp$ des $\alpha \in (K; \mathfrak{D})$ respectivement $\in K^{(d)}$ tels que $|\alpha| = \wp$, ainsi que pour les réunions arbitraires de tels ensembles avec $\mathfrak{D}$ fixé. Ainsi, si Λ est une famille des extensions $K \subset \mathfrak{k}$ de k de degré n, les réunions $L_{\Lambda, \mathfrak{D}}$ et $(L_{\Lambda,\mathfrak{D}})_\wp$ des $(K; \mathfrak{D})$ respectivement $(K; \mathfrak{D})_\wp$, où K parcourt Λ, se décomposent, pour $r < |\mathfrak{D}|$, en réunion de cercles de rayon r dans $\mathfrak{k}^{(n)}$. Si toutes les $K/k \in \Lambda$ ont une même différente $\mathfrak{D}$, il en est de même pour $L_\Lambda^{(d)} = L_{\Lambda,\mathfrak{D}}$ et $(L_\Lambda^{(d)})_\wp = (L_{\Lambda,\mathfrak{D}})_\wp$.

Si k est discrètement valué, $K^{(d)} \neq \emptyset$; si, en plus, K/k est complètement étagée (c'est-à-dire son degré résiduel est 1), $|\alpha| = |\mathfrak{P}| = |\mathfrak{p}|^{1:n}$ implique que α est discriminantiel, donc $(K^{(d)})_\wp$, où $\wp = |\mathfrak{P}| = |\mathfrak{p}|^{1:n}$ coïncide avec le complément Π_K de $\mathfrak{P}^2$ dans $\mathfrak{P}$. Si $\Lambda = \Lambda_{n,j}^{(r)}$ est la famille de toutes les extensions $K \subset \mathfrak{k}$ de k complètement étagées, de degré n et de différente $\mathfrak{D} = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$, $(L_{\Lambda,\mathfrak{D}})_\wp$ est la réunion des Π_K, étendue aux $K \in \Lambda_{n,j}^{(r)}$, qui sera, également, notée $\Pi_{k,n,j}$ et se décompose en réunion de cercles de rayon $r = |\mathfrak{P}|^s$ dans $\mathfrak{k}^{(n)}$, pourvu que $s \geq n + j$.

Si $(K; k) = n$, l'ensemble $S_{K/k}$ des $f \in S_k$ définissant K/k et ceux $(S_{K/k}; \mathfrak{D})$, $(S_{K/k}; \mathfrak{D})_W$, $S_{K/k}^{(d)}$ et $(S_{K/k}^{(d)})_W$ des $f \in S_{K/k}$ à coefficients entiers et tels que respectivement $\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}$, $\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}$ et la valuation du terme constant $c(f)$ de f est $|c(f)| = W$, $\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}_{K/k}$, $\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}_{K/k}$ et $|c(f)| = W$ sont des sous-espaces de $S_k^{(n)}$. On a

$$T.K_k = S_{K/k},\ T.(K;\mathfrak{D}) = (S_{K/k};\mathfrak{D}),\ T.(K;\mathfrak{D})_\wp = (S_{K/k};\mathfrak{D})_{\wp^n}$$

et, en particulier,

$$T.K^{(d)} = S_{K/k}^{(d)} \qquad \text{et} \qquad T.(K^{(d)})_\wp = (S_{K/k}^{(d)})_{\wp^n}.$$

Les propriétés prouvées de T impliquant que $\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}$ et $r < \Delta(f)$ (donc aussi $r < |\mathfrak{D}|$ quand les coefficients de f sont entiers) entraînent $M_f(r) = |\mathfrak{D}|r$ et, si $f(\alpha) = 0$, $T.C(\alpha, r; \mathfrak{k}^{(n)}) = C(f, |\mathfrak{D}|r; S_k^{(n)})$. Ainsi, si $r < |\mathfrak{D}|$, $(S_{K/k}; \mathfrak{D})$ et $(S_{K/k}; \mathfrak{D})_W$ sont des réunions de cercles de rayon $|\mathfrak{D}|r$ dans $S_k^{(n)}$; il en est de même pour $Z_{\Lambda,\mathfrak{D}} = \bigcup (S_{K/k}; \mathfrak{D})$ et $(Z_{\Lambda,\mathfrak{D}})_W = \bigcup (S_{K/k}; \mathfrak{D})_W$, où la réunion est étendue aux $K \in \Lambda$. En particulier, si k est discrètement valué, on voit (en posant $\Lambda = \Lambda_{n,j}^{(r)}$ et $W = |\mathfrak{p}|$) que $T.\Pi_{k,n,j}$ se décompose en cercles de rayon $|\mathfrak{D}|r = |\mathfrak{P}|^{n+j-1+s}$ dès que $s \geq n + j$. Or $f \in S_{k,n}$ définit un élément α d'une extension complètement étagée K/k tel que $|\alpha| = |\mathfrak{P}|$ si, et seulement si $c(f) = |\mathfrak{p}|$, autrement dit f est un polynome d'Eisenstein. Ainsi, $T.\Pi_{k,n,j}$ est l'ensemble $E_{k,j}^{(n)}$ des polynomes d'Eisenstein $f(x) \in k[x]$ de degré n et de différente $\mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1} = \mathfrak{p}^{(n+j-1):n}$.

Soit $C' \subset E_{k,j}^{(n)}$ un cercle de rayon $|\mathfrak{D}|r = |\mathfrak{p}||\mathfrak{P}|^{j-1+s}$ dans $S_k^{(n)}$, et soit K/k une extension (complètement étagée) définie par les $f \in C'$. Alors, $T^{-1}.C'$ est la réunion de n cercles disjoints $C_1, C_2, \ldots, C_n$ de rayon $r = |\mathfrak{P}|^s$ dans $\mathfrak{k}^{(n)}$. Si $l_{K/k}$ est le nombre des extensions $K' \subset \mathfrak{k}$

de k conjuguées de K/k, chaque cercle C_i est contenu dans quelque K' de cette sorte et dans un seul, et le nombre des $C_i \subseteq K'$ ne dépend pas du choix de K'. Ainsi, $T^{-1}.C' \cap K$ est la réunion de $n : l$ cercles de rayon r dans $\mathfrak{k}^{(n)}$.

5. Supposons que k est localement compact (autrement dit, à corps résiduel fini, dont soit $q = p^{f_0}$ le nombre d'éléments, et discrètement valué). Soit K/k une extension complètement ramifiée (donc, k étant parfait, complètement étagée). Les cercles de rayon $r = |\mathfrak{P}|^s$ dans K sont les classes (mod $\mathfrak{P}^s$) dans ce corps. Comme les corps résiduels de K et de k coïncident, chaque classe (mod $\mathfrak{P}^i$) ($i \geq 1$) contient q classes (mod $\mathfrak{P}^{i+1}$), et Π_K se décompose ainsi en $q^{s-1} - q^{s-2} = (q-1) q^{s-2}$ classes (mod $\mathfrak{P}^s$), c'est-à-dire cercles de rayon $r = |\mathfrak{P}|^s$. Si $E_{K/k}$ est l'ensemble des polynomes d'Eisenstein définissant K/k, on a $\Pi_K = T^{-1}.E_{K/k} \cap K$. $E_{K/k}$ est une réunion de cercles C' de $S_k^{(n)}$ de rayon $|\mathfrak{D}_{K/k}| r$, où $r = |\mathfrak{P}|^s$ est $< |\mathfrak{D}_{K/k}|$, et $T^{-1}.C' \cap K$ est la réunion de $n : l_{K/k}$ cercles de rayon r. Par suite, comme Π_K contient $(q-1) q^{s-2}$ tels cercles, $E_{K/k}$ est la réunion de $n^{-1}(q-1) q^{s-2} l_{K/k}$ cercles C' de rayon $|\mathfrak{D}_{K/k}| r$.

Partageons $\Lambda_{n,j}^{(r)}$ en classes des corps conjugués par rapport à k. Alors, les ensembles $E_{K/k} = T.\Pi_K$ coïncident ou sont disjoints selon que les corps K correspondants appartiennent ou non à une même classe L, et si $l(L)$ désigne le nombre des corps $\in L$, le nombre des cercles de rayon $|\mathfrak{D}| r = (|\mathfrak{p}|.|\mathfrak{P}|^{j+s-1})$ constituant $E_{K/k}$, où $K \in L$, est $n^{-1}(q-1) q^{s-2} l(L)$. Par suite, le nombre $N_{k,j,s}^{(n)}$ des cercles de rayon $|\mathfrak{p}|^{(n+j+s-1):n}$ constituant $E_{k,j}^{(n)} = \cup E_{K/k}$ ($K \in \Lambda_{n,j}^{(r)}$) est $n^{-1}(q-1) q^{s-2} \sum l(L)$, où L parcourt toutes les classes de $\Lambda_{n,j}^{(r)}$. Or, une telle somme $\sum l(L)$ est, visiblement, le nombre $\mathfrak{n}_{k,n,j}^{(r)}$ des extensions $K \subset \mathfrak{k}$ de k complètement ramifiées et telles que $(K:k) = n$ et $\mathfrak{D}_{K/k} = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$. D'où résulte $\mathfrak{n}_{k,n,j}^{(r)} = n N_{k,j,s}^{(n)} : (q-1) q^{s-2}$. Il suffit donc de prouver que $N_{n,j,s}^{(r)}$ est fini et de le calculer pour démontrer que $\mathfrak{n}_{k,n,j}^{(r)}$ l'est et déterminer sa valeur.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3470.

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

ALGÈBRE. — *Sur les séries formelles restreintes.*
Note (*) de M. **Paolo Salmon**, présentée par M. René Garnier.

Propriétés de régularité et de factorialité de l'anneau des séries restreintes sur un anneau local régulier.

1. Les anneaux qu'on considère sont commutatifs, à élément unité. Soit A un anneau linéairement topologisé (lin. top.) et soient $\mathfrak{m}_\iota$ ($\iota \in$ I) des idéaux de A formant un système fondamental de voisinages de o. Soit $B = A\{X_1, \ldots, X_r\}$ l'anneau de séries formelles restreintes sur A [*cf.* ([3]), § 4, n° 2]; et soit M_ι l'idéal de B formé des séries restreintes à coefficients dans $\mathfrak{m}_\iota$. Appelons σ la topologie linéaire de B dont les idéaux $M_\iota(X_1, \ldots, X_r)^n B$ ($\iota \in I$, $n \in N^+$) forment un système fondamental de voisinages de o; et soit S la topologie induite par σ sur l'anneau $B' = A[X_1, \ldots, X_r] \subset B$.

Proposition 1. — *L'anneau σ-topologique* B *est séparé et complet, et plus précisément est le complété de l'anneau* S-*topologique* B′.

Soit maintenant τ la topologie linéaire de B dont un système fondamental de voisinages de o est formé des idéaux M_ι.

Lemme 1. — *Soient* A *un anneau lin. top.,* $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A *dont tous les éléments sont topologiquement nilpotents, et* M *l'idéal de* B *formé des séries à coefficients dans* $\mathfrak{m}$. *Alors tout élément de* M (*resp. de* $M(X_1, \ldots, X_r)B$) *est topologiquement nilpotent dans* B *topologisé par* τ (*resp. par* σ).

Proposition 2. — *Soient* A, $\mathfrak{m}$, M *comme dans les hypothèses du lemme* 1; *soit* U *l'ensemble des éléments inversibles de* A. *Alors toute série de* B *de la forme*

$$(1) \qquad \eta + g \quad \text{où} \quad \eta \in U, \quad g \in M(X_1, \ldots, X_r)B$$

est inversible dans B. *Réciproquement : si de plus* $\mathfrak{m}$ *est premier et ouvert, toute série inversible est de la forme* (1).

Corollaire. — *Soit* A *un anneau local lin. top., tel que son idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *soit ouvert et que tout élément* $\mathfrak{m}$ *soit topologiquement nilpotent. Alors, pour qu'une série f de* B *soit inversible il faut et il suffit que f* soit de la forme $\eta + g$ où $\eta \in A\text{-}\mathfrak{m}$, $g \in M$; *en outre, on a* M = Rad B.

Théorème 1. — *Soit* A *un anneau noethérien muni d'une topologie* $\mathfrak{m}$-*adique. Alors* B *est un anneau noethérien. Si* $\mathfrak{q}$ *est un idéal de* A *et* Q *est l'idéal de* B *formé des séries à coefficients dans* $\mathfrak{q}$, *on a* $Q = \mathfrak{q}B$.

La première partie du théorème découle de la proposition 1 [dans le cas où A est complet il y a une démonstration dans ([4]), prop. 7.5.4]. La deuxième assertion est une conséquence du lemme de Artin-Rees.

2. On utilisera très souvent le lemme suivant :

Lemme 2. — *Soient* A *un anneau lin. top.,* $\mathfrak{m}$ *un idéal ouvert de* A, q, $p_1, \ldots, p_n$ *des polynomes de* B′ *tels que* $\mathfrak{m}B' \subset (p_1, \ldots, p_n)B'$. *Alors :*

(i) *si* $q \in (p_1, \ldots, p_n)B$ *on a aussi* $q \in (p_1, \ldots, p_n)B'$;

(ii) *si* $(p_1, \ldots, p_n)\mathrm{B}'$ *est premier dans* B′, $(p_1, \ldots, p_n)\mathrm{B}$ *est premier dans* B.

Soit maintenant A un anneau local régulier, $\mathfrak{m}$ son idéal maximal, $m_1, m_2, \ldots, m_d$ une base minimale de A; munissons A de la topologie $\mathfrak{m}$-adique.

THÉORÈME 2. — *Si* A *est un anneau local régulier, l'anneau* B *est noethérien et régulier.*

D'après le théorème 1, B est noethérien. Soit $\mathfrak{M}$ un idéal maximal de B. D'après le corollaire à la proposition 2 et le théorème 1 on a $\mathfrak{m}\mathrm{B} = \mathrm{Rad}\,\mathrm{B}$, d'où $\mathfrak{M} \supset \mathfrak{m}\mathrm{B}$; il existe alors des polynomes $p_1, \ldots, p_n \in \mathrm{B}'$ tels que $\mathfrak{M} = (p_1, \ldots, p_n)\,\mathrm{B}'$. En vertu du lemme 2 on déduit que $\mathfrak{M}' = \mathfrak{M} \cap \mathrm{B}$ est un idéal maximal dans B′ et qu'on a $\mathfrak{M}' = (p_1, \ldots, p_n)\,\mathrm{B}'$. Comme $\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'}$ et $\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'}/\mathfrak{m}\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'} = ((\mathrm{A}/\mathfrak{m})[\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_r])_{\mathfrak{M}'/\mathfrak{m}\mathrm{B}'}$ sont des anneaux locaux réguliers [*cf.* (5), th. 2.1], $\mathfrak{m}\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'}$ est engendré par une partie P d'un système de paramètres de $\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'}$ [*cf.* (6), chap. VIII, § 11, th. 26]; il est clair qu'on peut supposer $\mathrm{P} = \{m_1, \ldots, m_d\}$. Alors si $\{m_1, \ldots, m_d, q_1, \ldots, q_s\}$ est un système de paramètres de $\mathrm{B}'_{\mathfrak{M}'}$ on peut supposer que les q_i soient dans B′, et l'on a aussi $\mathfrak{M}\mathrm{B}_{\mathfrak{M}} = (m_1, \ldots, m_d, q_1, \ldots, q_s)\,\mathrm{B}_{\mathfrak{M}}$. En vertu du lemme 2 et d'un résultat bien connu [*cf.*, par exemple, (6), chap. IV, n° 10, cor. 1 au th. 16] on a dans $\mathrm{B}_{\mathfrak{M}}$ la chaîne d'idéaux premiers

$$(m_1)\mathrm{B}_{\mathfrak{M}} \subset (m_1, m_2)\mathrm{B}_{\mathfrak{M}} \subset \ldots \subset (m_1, m_2, \ldots, m_d, q_1, \ldots, q_s)\mathrm{B}_{\mathfrak{M}},$$

ce qui montre que l'anneau $\mathrm{B}_{\mathfrak{M}}$ est régulier.

PROPOSITION 3. — *Soit* B *un anneau régulier. S'il existe dans* B *un élément premier* m *appartenant au radical de* B *tel que* $\mathrm{B}/m\mathrm{B}$ *soit factoriel, alors* B *est aussi factoriel.*

La démonstration est identique à celle qu'on trouve dans une situation analogue, à la fin de la démonstration du théorème 2.1 dans (5). On utilise le résultat de (1) et quelques lemmes d'algèbre homologique [*cf.* (2), § 5, n° 2, th. 1, et § 3, n° 2, prop. 5].

THÉORÈME 3. — *Soit* A *local régulier. Alors* $\mathrm{A}\{\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_r\}$ *est factoriel.*

Comme le théorème est vrai si $\dim \mathrm{A} = 0$, où A est un corps discret, la démonstration se fait par récurrence sur la dimension de A, utilisant la formule $\mathrm{A}\{\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_r\}/m_1\mathrm{A}\{\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_r\} = (\mathrm{A}/m_1\mathrm{A})\{\mathrm{X}_1, \ldots, \mathrm{X}_r\}$ et la proposition 3.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) M. AUSLANDER et D. A. BUCHSBAUM, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 45, 1959, p. 733-734.

(2) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 2, Hermann, 1961.

(3) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 3, Hermann, 1961.

(4) A. GROTHENDIECK et J. DIEUDONNÉ, *Éléments de Géométrie algébrique*, chap. O, I. H. E. S., 1960.

(5) P. SAMUEL, *Ill. J. Math.*, 5, 1961, p. 1-17.

(6) O. ZARISKI et P. SAMUEL, *Commutative Algebra*, I et II, Princeton, 1958-1960.

(*Institut H. Poincaré Paris.*)

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Un théorème sur le prolongement de l'homotopie dans les espaces de Fréchet.* Note (*) de MM. **Kazimierz Gęba** et **Andrzej Granas**, présentée par M. Jean Leray.

Le but de cette Note est de démontrer un théorème général sur le prolongement de l'homotopie dans les espaces de Fréchet.

Soit E^∞ un espace de Fréchet [1] de dimension infinie. Nous désignons par $E^{\infty-n}$ un sous-espace de E^∞ de codimension n et par $P^{\infty-n}$ le sous-espace $E^{\infty-n}$ privé du point O.

Soit X, $Y \subset E^\infty$. On appelle *champ vectoriel compact* sur X dans Y une application $f: X \to Y$ si elle peut être représentée sous la forme

$$f(x) = x - F(x), \qquad x \in X,$$

où $F: X \to E^\infty$ est une application compacte [2]. Nous notons $\mathfrak{C}(X, Y)$ l'ensemble des champs compacts sur X dans Y.

Soit $h_t: X \to Y$ une application dépendant d'un paramètre réel t, $0 \leq t \leq 1$, telle que la fonction $h: X \times I \to Y$ définie en posant $h(x, t) = h_t(x)$ soit continue et qu'elle puisse être représentée sous la forme

$$h(x, t) = x - H(x, t), \qquad x \in X, \qquad 0 \leq t \leq 1,$$

où $H: X \times I \to E^\infty$ est une application compacte. Nous dirons que h_t est une *homotopie dans* $\mathfrak{C}(X, Y)$; X_0 étant une partie quelconque de X, $h_t | X_0 = h'_t$ désigne la *restriction* de h_t à la partie X_0. L'homotopie h_t est nommée *prolongement* de h'_t à X et nous écrivons dans ce cas $h'_t \subset h_t$.

Lemme. — *Soient* X_0 *un sous-ensemble arbitraire de* X *et* h_t *une homotopie dans* $\mathfrak{C}(X, Y)$. *Si* X_0 *est fermé,* $\bigcup_{0 \leq t \leq 1} h_t(X_0)$ *l'est également.*

Voici le théorème sur le prolongement de l'homotopie :

Théorème 1. — X_0 *étant un sous-ensemble fermé de* X *et* Y *un sous-ensemble ouvert de* E^∞, *soit* $h'_t: X_0 \to Y$ *une homotopie dans* $\mathfrak{C}(X_0, Y)$. *Si* $h'_0 \subset h_0 \in \mathfrak{C}(X, Y)$, *il existe une homotopie* h_t *dans* $\mathfrak{C}(X, Y)$ *telle que* $h'_t \subset h_t$ [3].

Démonstration. — Posons $T = (X_0 \times I) \cup (X \times \{0\})$. Conformément à l'hypothèse, il existe une application $h': T \to Y$ telle que

$$h'(x, 0) = h_0(x) \quad \text{pour } x \in X, \qquad \text{et} \qquad h'(x, t) = x - H'(x, t) \quad \text{pour } (x, t) \in T,$$

où $H': T \to E^\infty$ est une application compacte. Comme T est fermé dans $X \times I$, l'application H' admet un prolongement compact $\overline{H}: X \times I \to \operatorname{conv}(H'(T))$ sur $X \times I$ [4]. Posons

$$\bar{h}_t(x) = \bar{h}(x, t) = x - \overline{H}(x, t) \qquad \text{pour} \quad (x, t) \in X \times I.$$

On définit le sous-ensemble X_1 de X par la condition

$$x \in X_1 \text{ s'il existe un } t \in I \text{ tel que } \bar{h}_t \in E^\infty - Y.$$

Il est évidemment légitime d'admettre que X_1 est non vide. Puisque l'application $\bar{H}$ est compacte, on déduit, en vertu du lemme, que X_1 est fermé dans X. De plus, X_0 et X_1 sont disjoints.

Soit $\chi : X \to I$ une fonction réelle telle que

$$\chi(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in X_1, \\ 1 & \text{si } x \in X_0. \end{cases}$$

Il ne reste qu'à poser

$$H(x, t) = \bar{H}(x, t\chi(x)), \qquad (x, t) \in X \times I,$$
$$h_t(x) = x - H(x, t), \qquad (x, t) \in X \times I.$$

Soient $f_0, g_0 \in \mathfrak{C}(X, Y)$. On dit que f_0 et g_0 sont *homotopes*, $f_0 \simeq g_0$ dans $\mathfrak{C}(X, Y)$, s'il existe une homotopie h_t dans $\mathfrak{C}(X, Y)$ telle que $h_0 = f_0$ et que $h_1 = g_0$.

Voici la conséquence du théorème 1.

THÉORÈME 2. — X_0 *étant un sous-ensemble fermé de* X *et* Y *un sous-ensemble ouvert de* $E^{\infty - n}$, *soient* $f_0, g_0 : X_0 \to Y$ *deux champs compacts tels que* $f_0 \simeq g_0$ *dans* $\mathfrak{C}(X_0, Y)$. *Si* f_0 *admet un prolongement* f_1 *sur* X, g_0 *admet aussi un prolongement* g_1 *sur* X. *De plus*, $f_1 \simeq g_1$ *dans* $\mathfrak{C}(X, Y)$.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) C'est-à-dire localement convexe, métrisable et complet.

(2) C'est-à-dire F (X) est relativement compact.

(3) Pour le cas particulier $Y = P^\infty$, *voir* A. GRANAS, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 7, 1959, p. 387-394 et V. KLEE, *Math. Ann.*, 141, 1960, p. 286-296.

(4) *Voir* J. DUGUNDJI, *Pacific J. Math.*, 1, 1951, p. 353-367.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Évaluations dans* $W^{\sigma;p}$ *pour des problèmes aux limites elliptiques mixtes dans le plan.* Note (*) rectificative de M. **Eliahu Shamir**, présentée par M. Paul Montel.

A la Note parue récemment (¹) sous le même titre, il y a lieu d'apporter la rectification suivante : page 3621, théorème [II], le paragraphe *b* doit être ainsi rédigé : *Si les valeurs propres de la matrice* CD^{-1} *ne se trouvent pas sur le rayon* $\arg z = 2\pi[-(1/p)+\sigma]$, *et si* $\sigma \neq 1/p$, *et* $\int_0^\infty (\alpha(x)/x)\,dx = 0$, *si* $\sigma < 1/p$,

(*) Séance du 2 juillet 1962.
(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3621.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Moyennes stationnaires et moyennes non stationnaires.* Note (*) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

On étudie de quelle façon les moyennes abstraites, définies dans une Note précédente ([1]), dépendent d'un paramètre auxiliaire t. On est ainsi conduit à distinguer les moyennes stationnaires, indépendantes du temps, compatibles avec l'existence d'une fonction de corrélation, et les moyennes non stationnaires, dépendant du temps, et relativement auxquelles la notion de fonction de corrélation est dépourvue de sens.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai introduit un espace hilbertien $\mathcal{H}$, j'ai désigné par f, g des éléments arbitraires de $\mathcal{H}$, par ψ un élément fixé et normé de $\mathcal{H}$, et j'ai représenté par $\langle f, g \rangle$ le produit scalaire dans $\mathcal{H}$, par $\| f \|$ la norme de f.

Soit $\mathbf{E}(\lambda)$ une famille spectrale de projecteurs sur $\mathcal{H}$. Si $\alpha(\lambda)$, $\beta(\lambda)$ sont des fonctions mesurables, de carré sommable par rapport à la mesure $\mu(\lambda) = \| \mathbf{E}(\lambda)\psi \|^2$, les formules

$$\mathbf{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\lambda)\,\mathbf{E}(d\lambda), \qquad \mathbf{B} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta(\lambda)\,\mathbf{E}(d\lambda)$$

définissent des éléments d'une algèbre commutative $\mathcal{F}(\psi)$ d'opérateurs, et les éléments $\mathbf{A}\psi$, $\mathbf{B}\psi$, ... appartiennent à un espace de Hilbert $\mathcal{H}'$, sous-espace de $\mathcal{H}$.

$\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ appartenant à $\mathcal{F}(\psi)$, j'ai défini la *moyenne* de $\mathbf{A}.\mathbf{B}$ par

$$\mathfrak{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B} = \langle \mathrm{AB}\psi, \psi \rangle.$$

Je me propose d'étudier ici le comportement de $\mathfrak{M}\mathbf{A}.\mathbf{B}$ lorsque l'élément ψ dépend d'un paramètre t.

Hypothèses. — Pour définir l'évolution de ψ en fonction de t, on fera l'hypothèse suivante : il existe *un groupe continu d'opérateurs unitaires* $\mathbf{U}_h$ à un paramètre tel que

$$\psi(t+h) = \mathbf{U}_h\psi(t).$$

Ce groupe est engendré par un *opérateur infinitésimal* hermitien $\mathcal{H} = \lim_{h \to 0} (\mathbf{U}_h - 1)/ih$, de telle sorte que $\psi(t)$ vérifie l'équation fonctionnelle

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\mathbf{H}\psi.$$

On a alors

$$\mathfrak{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B} = \langle \mathbf{ABU}_t\psi(o), \mathbf{U}_t\psi(o) \rangle = \langle \mathbf{U}_{-t}\mathbf{ABU}_t\psi(o), \psi(o) \rangle.$$

Premier cas : $\mathbf{U}_h$ *fait partie de* $\mathcal{F}(\psi)$. — L'ensemble des éléments $\mathbf{U}_h\psi$ appartient donc à $\mathcal{H}'$. Dans ce cas :

$$\mathfrak{M}\,\mathbf{A}.\mathbf{B} = \langle \mathbf{ABU}_{-t}\mathbf{U}_t\psi(o), \psi(o) \rangle = \langle \mathbf{AB}\psi(o), \psi(o) \rangle.$$

La moyenne de $\mathbf{A}.\mathbf{B}$ *ne dépend pas de* t.

Considérons l'opérateur $\mathbf{AB}^\star\mathbf{U}_h$. Sa moyenne existe et est égale au produit scalaire

$$\mathfrak{M}\,\mathbf{AB}^\star = \langle \mathbf{AB}^\star\mathbf{U}_h\psi(t),\ \psi(t)\rangle = \langle \mathbf{A}\,\psi(t+h),\ \mathbf{B}\,\psi(t)\rangle.$$

Nous l'interpréterons comme la *moyenne du produit de* **A**, *considéré à l'instant* $t+h$, *par* $\mathbf{B}^\star$, *considéré à l'instant* t.

Choisissons en particulier $\mathbf{B} = \mathbf{A}$. La moyenne de $\mathbf{A}^\star$ (à l'instant t) par $\mathbf{A}$ (à l'instant $t+h$) est appelée *fonction de corrélation*, ou *covariance*, de $\mathbf{A}$ dans $\mathcal{F}(\psi)$. C'est une fonction de h, définie par

$$\gamma(h) = \langle \mathbf{AA}^\star\mathbf{U}_h\psi(t),\ \psi(t)\rangle = \langle \mathbf{A}\psi(t+h),\ \mathbf{A}\psi(t)\rangle.$$

Si l'on représente le groupe $\mathbf{U}_h$ par la formule

$$\mathbf{U}_h = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\lambda h}\,\mathbf{F}(d\lambda),$$

où $\mathbf{F}(\lambda)$ est une famille spectrale sur $\mathcal{H}'$ [dépendant linéairement de la famille $\mathbf{E}(\lambda)$], on voit que

$$\gamma(h) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\lambda h}\,d\sigma(\lambda),$$

avec $\sigma(\lambda) = \|\,\mathbf{AF}(\lambda)\,\psi\,\|^2$. $\sigma(\lambda)$ est la fonction spectrale énergétique relative à $\gamma(h)$.

On dit dans ce premier cas que les *moyennes ont le caractère stationnaire*.

Exemple. — Soit $f(t)$ une fonction complexe, nulle pour $t < 0$, telle que la moyenne temporelle

$$\mathfrak{M}\,|f|^2 = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T |f(t)|^2\,dt$$

existe. Supposons que $f(t)$ ait une fonction de corrélation, c'est-à-dire que l'ensemble des translatées de $f(t)$ constitue un espace vectoriel. En adjoignant à cet espace les limites (au sens de la norme $\sqrt{\mathfrak{M}\,|f|^2}$) de toutes les suites de Cauchy des translatées de f, on construit un espace de Hilbert $\mathcal{H}'$. Désignons par $\mathbf{U}_h$ le groupe de transformations unitaires dans $\mathcal{H}'$ qui fait passer de $f(t)$ à $f(t+h)$. On peut démontrer directement [2] qu'il existe une fonction spectrale élémentaire $Y(t, \lambda)$ à accroissements orthogonaux telle que

$$f(t+h) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\lambda h}\,Y(t, d\lambda).$$

La correspondance avec la théorie générale résulte des formules

$$Y(t, \lambda) = \mathbf{A}.\mathbf{F}(\lambda)\,\psi(t), \qquad f(t) = \mathbf{A}\psi(t).$$

Second cas : $\mathbf{U}_h$ *ne fait pas partie de* $\mathcal{F}(\psi)$. — La moyenne de $\mathbf{A}.\mathbf{B}$ dépend alors du temps, et la notion de fonction de corrélation n'a plus de sens en général.

Exemple 1. — $\mathcal{H}'$ est l'espace des fonctions ψ d'une variable x, de carré sommable par rapport à la mesure de Lebesgue. On rejoint l'axiomatique de la Mécanique quantique.

Exemple 2. — $\mathcal{H}'$ est un espace de fonctions du temps, dans lequel les moyennes sont des moyennes temporelles. Il est facile de construire des fonctions dont les translatées ne constituent pas un espace vectoriel fonctions sans fonction de corrélation). C'est le cas par exemple de $e^{it \log t}$.

ÉTATS ASSOCIÉS A UN OPÉRATEUR INFINITÉSIMAL. — Soit **H** l'opérateur infinitésimal du groupe $\mathbf{U}_h$. On peut choisir un élément initial $\psi(0)$ tel que

$$\psi(t) = e^{ikt}\psi(0).$$

Il suffit de prendre pour k une valeur propre de **H**, pour $\psi(0)$ un élément propre correspondant. Si l'on pose $\Omega = (1/k)\mathbf{H}$, on a

$$\Omega\psi(0) = \psi(0).$$

$\mathbf{U}_h$ appartient alors à $\mathcal{F}(\psi)$, même si ce n'est pas le cas pour **H**, et les moyennes dérivées de **H** ont le caractère stationnaire. La fonction de corrélation de **A** dans $\mathcal{F}(\psi)$ est égale au produit de e^{ikh} par la constante $\|\mathbf{A}\psi(0)\|^2$.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) J. BASS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 31.
(2) J. BASS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3072.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le cas limite du critère de Wittmeyer pour la méthode de Gauss-Seidel.* Note (*) de MM. **Ioan Barbălat** et **Dragos Vaida**, transmise par M. Horia Hulubei.

Soit

(1) $$Ax = b,$$

un système de N équations algébriques linéaires à N inconnues, à coefficients réels, vérifiant la condition (I_1) dét $A \neq 0$ et soit $\forall i$, $1 \leqq i \leqq N$, $a_{ii} \neq 0$ et $s_i = \sum_{j \neq i}^{1,N} |a_{ij}| / |a_{ii}|$.

En vertu du critère de Wittmeyer (1), si $s_i < 1$, la méthode de Gauss-Seidel définit une suite qui converge vers la solution du système (1), quelle que soit l'approximation initiale.

Si $s_i \leqq 1$, l'inégalité étant stricte pour un indice au moins et si en plus la matrice A est irréductible, toute suite construite à l'aide de cette méthode converge vers la solution du système [(2), p. 56-61].

Dans cette Note, on considère le cas limite, défini par (I_2) $\forall i$, $1 \leqq i \leqq N$, $a_{ii} = 1$ et $s_i = \sum_{j \neq i}^{1,N} |a_{ij}| = 1$.

Proposition 1. — *Si le système* (1) *vérifie* (I_1) *et* (I_2) *et s'il contient une équation de la forme* $x_{i_1} \pm x_{j_1} = b_{i_1}$, *en éliminant l'inconnue* x_{i_1}, *on obtient un système vérifiant* (I_1) *ainsi que la condition* $s'_i \leqq 1$.

On peut donc supposer que la condition (I_3) $\forall i$, $1 \leqq i \leqq N$, $\exists j_1, j_2$, $1 \leqq j_1, j_2 \leqq N$ et $j_1, j_2 \neq i$, tels que $a_{ij_1} a_{ij_2} \neq 0$, est aussi satisfaite.

Enfin, nous allons faire l'hypothèse (I_4), la matrice A est irréductible.

A partir du système (1), qui vérifie les conditions (I_1)-(I_4), à l'aide de permutations des inconnues et des équations correspondantes, ainsi que des changements de signes de certaines inconnues, on construit le système

(2) $$\xi_i = \sum_j^{1,N} b_{ij}\xi_j + \beta_i, \qquad b_{ii} = 0,$$

vérifiant également (I_1)-(I_4), les équations étant ordonnées en chaîne, c'est-à-dire, $\forall i$, $2 \leqq i \leqq N$, $\exists j < i$, tel que $b_{ij} \neq 0$, et tel que pour tout $i \geqq 2$, le coefficient de la première inconnue, figurant effectivement au second membre de la $i^{\text{ième}}$ équation, soit positif.

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le procédé de Gauss-Seidel, appliqué au système* (2), *ne définisse pas une suite convergente, quel que soit le vecteur initial, est que les relations*

$$\begin{array}{l} b_{11}+b_{12}+\ldots \qquad +b_{1N}=-1, \\ -b_{21}+b_{22}+\ldots \qquad +b_{2N}=-1, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ -b_{N1}-b_{N2} \quad \ldots-b_{N,N-1}+b_{NN}=-1 \end{array}$$

soient vérifiées.

La condition est suffisante, car alors l'équation caractéristique du procédé admet une racine égale à — 1.

Pour prouver la nécessité, on constate que le vecteur différence $d^{(n)}=\xi^{(n+1)}-\xi^{(n)}$, dont les composantes sont définies par

$$d_i^{(n)}=\sum_j^{1,i-1} b_{ij}\,d_j^{(n)}+\sum_j^{i,N} b_{ij}\,d_j^{(n-1)}$$

vérifie les inégalités $|d_i^{(n)}|\leqq|d_i^{(n-1)}|$, pour tous les i, $1\leqq i\leqq N$ et quel que soit $n\geqq 1$. La divergence correspond au cas où aucune des composantes du vecteur différence n'est sujette à une contraction.

Ce cas est mis en évidence à l'aide du lemme suivant :

Soient $u=(u_i)$ *et* $v=(v_i)$ *deux vecteurs, le premier ayant au moins deux composantes non nulles et vérifiant la condition* $|u_1|+|u_2|+\ldots+|u_N|=1$.

Si $\exists\, i$ *avec* $u_i\neq 0$ *et* $v_i=0$ *ou bien si* $\forall i$, $u_i\neq 0\Rightarrow v_i\neq 0$, *mais les produits* $u_i v_i$ *non nuls n'ont pas le même signe, alors* $|(u, v)|\leqq\rho\, v$, *où* $1>\rho=1-\min\limits_{u_i\neq}|u_i|$ *et* $v=\max\limits_i|v_i|$.

Si $\forall i$, $u_i\neq 0\Rightarrow v_i\neq 0$, *mais les produits* $u_i v_i$ *non nuls ont le même signe, alors en notant* $v^\sigma=(\operatorname{sgn} v_i)$, *on a*

$$(u, v^\sigma)=\operatorname{sgn} u_{i_1}.\operatorname{sgn}_{i_1},$$

où i_1 *est l'indice de la première composante non nulle de* u.

Proposition 2. — *Soit* $B=L+R$, L *étant la matrice triangulaire inférieure et* R *la matrice triangulaire supérieure, déduites de* B.

Si L *contient au moins un élément strictement négatif ou bien si* R *contient au moins un élément strictement positif, le procédé de Gauss-Seidel, appliqué au système* (2), *conduit à une suite convergente, quelle que soit l'approximation initiale.*

A l'aide du théorème 1 on peut prouver que si l'on applique au système (2) des transformations simples, se réduisant le plus souvent à des permutations et des changements de signes des inconnues, on peut toujours arriver à un système pour lequel le procédé de Gauss-Seidel conduit à une suite convergente, quel que soit le vecteur initial.

Remarque. — L'algorithme de Gauss-Seidel, programmé aux calculateurs électroniques C. I. F. A.-2 et C. I. F. A.-3 de l'Institut de Physique

Atomique de Bucarest, a permis la résolution de nombreux systèmes linéaires, provenant de projets électrotechniques. Puisque seulement 10 % environ des coefficients des systèmes étaient non nuls, pour éviter le stockage des zéros ainsi que les multiplications respectives, on a fait correspondre à chaque ligne de la matrice un nombre caractéristique, $I_i = 0, I_{i1} I_{i2} I_{i3} \ldots I_{iN}$, dont les chiffres binaires sont définis par $I_{ij} = 1 \rightleftarrows a_{ij} \neq 0 \, (1 \leq i, \, j \leq N)$. Le programme occupe 37 adresses de la mémoire du calculateur.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) M. WITTMEYER, *Ueber die Lösung von linearen Gleichungssystemen durch Iteration* (*Z. A. M. M.*, 16, n° 5, 1936, p. 301-310).

(2) A. RALSTON et M. WILF, *Mathematical Methods for Digital Computers*, John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 56-61.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Décomposition orthogonale d'un espace hilbertien selon deux cônes mutuellement polaires.* Note (*) de M. **Jean Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

Si P et Q sont deux cônes mutuellement polaires dans un espace hilbertien réel H, tout $z \in H$ peut, de *manière unique*, être décomposé en la somme de deux termes $x \in P$ et $y \in Q$ *orthogonaux*; x et y sont, respectivement dans P et Q, les points les plus proches de z. On donne un exemple fonctionnel, en prenant pour H un espace de champs vectoriels sur R^n.

Soit H un espace hilbertien réel. Pour toute partie non vide A de H, on appelle usuellement *polaire* de A l'ensemble :

$$A^* = \{ x \in H / (x \mid y) \leq 0 \text{ pour tout } y \in A \};$$

c'est un cône convexe fermé (de sommet O, ainsi qu'on le sous-entendra pour tous les cônes considérés ici). Si P et Q sont, *a priori*, deux cônes convexes fermés, on sait que $P = Q^*$ équivaut à $Q = P^*$: nous disons en ce cas que P et Q sont *mutuellement polaires.*

Proposition (¹). — *Soient* P *et* Q *deux cônes mutuellement polaires et x, y, z trois éléments de* H; *les propriétés* (I) *et* (II) *suivantes sont équivalentes :*

$$\text{(I)} \qquad z = x + y, \quad x \in P, \quad y \in Q, \quad (x \mid y) = 0,$$

$$\text{(II)} \qquad x = \mathrm{proj}_P z, \quad y = \mathrm{proj}_Q z.$$

[Pour une partie convexe fermée C de H, on note $\mathrm{proj}_C z$ la *projection* de z sur C : c'est le point de C le plus proche de z; autre caractérisation de ce point : $(z - \mathrm{proj}_C z \mid c - \mathrm{proj}_C z) \leq 0$ pour tout $c \in C$.]

Démonstration. — 1° Soient x, y, z possédant la propriété (I); pour tout $p \in P$, on a

$$(z - x \mid p - x) = (y \mid p - x) = (y \mid p)$$

qui est ≤ 0, puisque p et y appartiennent respectivement à P et Q. Cette propriété caractérise x comme égal à $\mathrm{proj}_P z$; raisonnement semblable pour y qui est donc égal à $\mathrm{proj}_Q z$.

2° Inversement, soit z quelconque dans H; construisons $x = \mathrm{proj}_P z$ et $y' = z - x$. Pour tout $p \in P$, on a

$$(1) \qquad (z - x \mid p - x) \leq 0.$$

En prenant $p = \lambda x$, avec $\lambda \geq 0$, cela donne

$$(\lambda - 1)(y' \mid x) \leq 0.$$

Comme $\lambda - 1$ peut être positif ou négatif, il en résulte la nullité de $(y' \mid x)$ et (1) se réduit à

$$(y' \mid p) \leq 0 \qquad \text{pour tout } p \in P,$$

d'où $y' \in Q$. Donc x, y', z possèdent la propriété (I); le 1° implique alors que

$$y' = \text{proj}_Q z.$$

Remarque. — Si, en particulier, le cône convexe fermé P est un *sous-espace vectoriel* de H, son polaire P^* n'est autre que le *sous-espace supplémentaire orthogonal* et l'on retrouve la décomposition classique de H.

Exemple fonctionnel. — Soit X un espace euclidien de dimension n (soit $X = R^n$, si l'on veut). Prenons pour H l'espace des (classes de) champs vectoriels sur X, mesurables et de carré intégrable pour la mesure de Lebesgue $d\tau$; si u et v sont deux de ces champs, leur produit scalaire dans H est

$$(u \mid v) = \int_X u.v\, d\tau.$$

Soit $\Gamma \subset H$ l'ensemble (cône convexe) des gradients de fonctions numériques $\geqq 0$ indéfiniment différentiables sur X, à support compact; soit $\Pi \subset H$ l'ensemble (cône convexe) des champs vectoriels indéfiniment différentiables sur X, de carré intégrable, de divergence partout $\geqq 0$. Une intégration par parties montre immédiatement que $u \in \Gamma$ et $v \in \Pi$ entraîne $(u \mid v) \leqq 0$, donc que $\Pi \subset \Gamma^*$. On voit ensuite facilement, par des techniques de régularisation, que les adhérences $\overline{\Gamma}$ et $\overline{\Pi}$ sont, dans H, des cônes mutuellement polaires. $\overline{\Pi}$ est l'ensemble des $v \in H$ ayant pour divergence-distribution une mesure $\geqq 0$. En outre, tout $u \in \overline{\Gamma}$ est le gradient-distribution d'une fonction numérique f appartenant à $L^q(X)$ (avec $1/q = 1/2 - 1/n$; on suppose ici pour simplifier que $n \geqq 3$) (²); on peut déclarer, en un sens faible, que f est une « fonction positive, nulle à l'infini », à gradient dans H.

La proposition ci-dessus montre donc que tout $w \in H$ se décompose de manière unique en somme de $\text{grad}\, f = u \in \overline{\Gamma}$ et $v \in \overline{\Pi}$ *orthogonaux* dans H. Cette orthogonalité, qui est le fait essentiel, appelle le commentaire suivant : Dans le cas particulier où f et $\text{div}\, v$ seraient deux fonctions continues, et le support de f compact, on aurait, par intégration par parties :

$$(u \mid v) = -\int_X f \,\text{div}\, v\, d\tau,$$

d'où, en tout point de l'espace X :

$$f\, \text{div}\, v = 0$$

car f et $\text{div}\, v$ sont, en ce cas, des fonctions continues $\geqq 0$. Pour w quelconque dans H on peut donc déclarer, en un sens faible, que le champ vectoriel v est « à divergence nulle là où f est non nulle ».

On a là un exemple simplifié, mais typique, des circonstances rencontrées dans les discussions d'*unilatéralité de liaisons en mécanique des milieux continus* (par exemple, problème de la naissance de la cavitation).

On peut d'ailleurs restreindre les considérations précédentes au sous-hilbertien G : ensemble des $w \in H$ qui sont des gradients-distribution. Soit $E \subset L^q_{loc}$ l'ensemble des (classes de) fonctions dont proviennent ces gradients. Le cône $\bar{\Gamma}$ est contenu dans G de sorte que son polaire dans G est $G \cap \bar{\Pi}$. On trouve ainsi que toute fonction $h \in E$ peut être, de manière unique, décomposée dans E en somme de f « nulle à l'infini, positive » et de g telle que le laplacien-distribution Δg soit une mesure ≥ 0, avec la propriété d'orthogonalité :

$$(\operatorname{grad} f \mid \operatorname{grad} g) = 0.$$

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) Cette propriété si simple et naturelle nous semble inédite. De nombreux travaux considèrent des couples de cônes convexes mutuellement polaires, mais il s'agit le plus souvent de transformations de propriétés par dualité : la coexistence des deux cônes dans un même espace à produit scalaire n'y est pas, comme ici, essentielle et les résultats concernent plutôt des couples de cônes convexes plongés respectivement dans deux espaces en dualité. *Voir*, par exemple : H. W. Kuhn et A. W. Tucker, *Linear inequalities and related systems*, Princeton University Press, 1956.

(2) *Cf.* L. Schwartz, *Théorie des Distributions*, II, chap. VI, § 6.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Caractérisation des noyaux consistants en théorie du potentiel.* Note (*) de M. **Bent Fuglede**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On montre que, pour qu'un noyau de type positif soit consistant, il faut et il suffit que tout potentiel d'énergie finie possède une certaine propriété globale de quasi-continuité appelée ω-quasi-compacto-continuité. Ce résultat joue un rôle décisif dans la théorie du balayage extérieur par rapport à un noyau consistant.

Soit $\omega \in \mathcal{E}$ une mesure d'énergie finie par rapport à un noyau de type positif $k = k(x, y)$ sur un espace localement compact X ([1]). Dans la théorie du balayage on définit la ω-*capacité* intérieure d'un ensemble $A \subset X$ par

$$\text{cap}_\omega A = \sup_\mu (2(\mu, \omega) - \|\mu\|^2) = \|\omega\|^2 - \inf_\mu \|\mu - \omega\|^2 \qquad (\mu \in \mathcal{E}_A^+),$$

et l'on voit facilement qu'on a

$$\text{cap}_\omega A = \sup_\mu \frac{(\mu, \omega)^2}{\|\mu\|^2} \qquad [\mu \in \mathcal{E}_A^+,\ (\mu, \omega) > 0].$$

La ω-capacité extérieure s'en déduit par la définition $\text{cap}_\omega^* A = \inf_G \text{cap}_\omega G$ (G ouvert, $G \supset A$). Si $k \geqq 0$, cap_ω^* est dénombrablement sous-additive. On introduit les notions ω-quasi partout, ω-quasi ouvert, ω-quasi fermé, ω-quasi continu en analogie avec les notions correspondantes pour la capacité ordinaire ([2]). De plus, on dit qu'une fonction f est ω-*quasi-compacto-continue* si, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un ensemble compact K tel que $\text{cap}_\omega \complement K < \varepsilon$ et que la restriction de f à K soit partout définie, finie et continue. Cela signifie que f soit ω-quasi continue et que le noyau k soit tel que $\inf_K \text{cap}_\omega \complement K = 0$ lorsque K parcourt l'ensemble des parties compactes de X.

Théorème. — *Les conditions suivantes sont équivalentes au cas d'un noyau $k = k(x, y)$ de type positif :*

(i) *k est consistant.*

(ii) *k est* K-*consistant,* ([3]) *et* $\inf_K \text{cap}_\omega \complement K = 0$ (K *compact*) *pour tout* $\omega \in \mathcal{E}$.

(iii) *Le potentiel* U^μ *est ω-quasi-compacto-continu pour toute* $\mu, \omega \in \mathcal{E}$([4]).

(iv) *Si un filtre Φ sur une partie fortement bornée de $\mathcal{E}^+$ converge* vaguement *vers une mesure μ_0, alors* $\Phi \to \mu_0$ faiblement : $(\mu, \nu) \to (\mu_0, \nu)$ *suivant* Φ *pour toute mesure* $\nu \in \mathcal{E}^+$.

Esquisse de démonstration au cas d'un noyau *strictement positif* : $k(x, y) \geqq 0$, $k(x, x) > 0$. — On sait que, lorsqu'un tel noyau est consistant, $\mathcal{E}^+$ est fortement complet [([5]), lemme 3.3.1], et par suite le balayage d'une

mesure $\omega \in \mathcal{E}$ sur un ensemble fermé F est toujours possible. Pour un ensemble arbitraire $A \subset X$ on introduit des mesures $\lambda_A \in \mathcal{E}^+$ obtenues par *balayage intérieur*. Ces mesures λ_A sont portées par $\bar{A}$, mais ne sont pas nécessairement concentrées sur A lui-même. Chacun des λ_A est limite forte des balayées λ_F de ω sur F suivant la famille filtrante croissante des parties fermées $F \subset A$, et l'on a par suite

$$\| \lambda_A \|^2 = (\lambda_A, \omega) = \text{cap}_\omega A,$$

parce que ces relations subsistent pour A fermé. On montre sans peine que, pour toute famille filtrante décroissante $\mathfrak{A}$ d'ensembles $A \subset X$, les λ_A donnent naissance à un filtre de Cauchy fort sur $\mathcal{E}^+$. Pour démontrer que (i) $\Rightarrow$ (ii), on prend pour $\mathfrak{A}$ la famille filtrante des voisinages de l'infini dans X. Évidemment, $\lambda_A \to 0$ vaguement suivant $\mathfrak{A}$, et par suite $\lambda_A \to 0$ fortement lorsque le noyau k est consistant. Cela montre que $\text{cap}_\omega A = \|\lambda_A\|^2 \to 0$ suivant $\mathfrak{A}$. L'implication (i) $\Rightarrow$ (iii) est maintenant une conséquence facile du lemme ci-dessous et du théorème de la Note précédente. De même on voit que (ii) $\Rightarrow$ (iii′), où (iii′) signifie la condition (iii) formulée avec μ et ω à support compact. Considérons maintenant l'implication (iii′) $\Rightarrow$ (iv). Comme les mesures $\omega \in \mathcal{E}^+$ à support compact sont fortement denses dans $\mathcal{E}^+$, il suffit de montrer que $(\mu, \omega) \to (\mu_0, \omega)$ suivant Φ pour toute $\omega \in \mathcal{E}^+$ à support compact. En vertu de la semi-continuité de U^ω, il nous reste seulement à démontrer que

$$\limsup_{\mu} (\mu, \omega) \leqq (\mu_0, \omega) \quad \text{suivant } \Phi.$$

Par hypothèse, U^ω est ω-quasi-compacto-continu. Soit K un compact tel que $\text{cap}_\omega \complement K < \varepsilon$ et que U^ω soit continu relativement à K. La fonction $f = e_K . U^\omega$ (e_K, fonction caractéristique de K) est alors semi-continue *supérieurement* et à support compact, d'où $\limsup \int f d\mu \leqq \int f d\mu_0 \leqq (\mu_0, \omega)$. Il en résulte qu'on a suivant Φ :

$$\limsup_{\mu} (\mu, \omega) = \limsup_{\mu} \int U^\omega d\mu \leqq \limsup_{\mu} \int f d\mu + \limsup_{\mu} \int_{\complement K} U^\omega d\mu$$
$$\leqq (\mu_0, \omega) + \sqrt{\varepsilon} \limsup_{\mu} \| \mu \|,$$

parce que

$$\int_{\complement K} U^\omega d\mu = (\omega, \mu') \leqq \| \mu' \| \sqrt{\text{cap}_\omega \complement K} \leqq \| \mu \| \sqrt{\varepsilon},$$

où μ' désigne la trace de μ sur $\complement K$. Pour la dernière implication (iv) $\Rightarrow$ (i) *voir* ([5]) (lemme 3.4.1).

Lemme. — *Au cas d'un noyau consistant on peut faire correspondre à tout* $\varepsilon > 0$ *et à toute mesure* $\omega \in \mathcal{E}$ *un nombre* $\delta > 0$ *tel que*

$$\text{cap}^* A < \delta \quad \textit{entraîne} \quad \text{cap}^*_\omega A < \varepsilon.$$

En particulier, $\text{cap}^* A = 0$ entraîne $\text{cap}_\omega^* A = 0$, de sorte que tout énoncé valable quasi partout est vrai ω-quasi partout. De même, toute fonction quasi continue est également ω-quasi continue. Pour démontrer le lemme il suffit d'étudier le cas $\omega \geqq 0$ et d'opérer avec les capacités *intérieures*. Posons $G_t = \{ x \in X : U^\omega(x) > t \}$, $t > 0$. Pour tout ensemble $A \subset \complement G_t$, on a évidemment $\text{cap}_\omega A \leqq t \text{ cap } A$, et il nous reste par suite seulement à montrer que $\text{cap}_\omega G_t \to 0$ pour $t \to +\infty$. Désignons par λ_t une mesure obtenue par balayage intérieur de ω « sur » l'ensemble G_t. Quoique λ_t ne soit pas nécessairement concentrée sur G_t, on voit facilement par passage aux λ_F (F fermés, $F \subset G_t$) que

$$(\lambda_t, \omega) = \int U^\omega \, d\lambda_t \geqq t \lambda_t(X).$$

Comme $(\lambda_t, \omega) = \text{cap}_\omega G_t \leqq \| \omega \|^2$, on voit que $\lambda_t(X) \to 0$, et par suite $\lambda_t \to 0$ vaguement pour $t \to +\infty$. D'autre part, les λ_t donnent naissance à une suite de Cauchy forte sur $\mathcal{E}^+$. En vertu de la consistance du noyau, on en tire que $\lambda_t \to 0$ fortement, d'où $\text{cap}_\omega G_t = \| \lambda_t \|^2 \to 0$ pour $t \to +\infty$.

Applications. — Soit k un noyau consistant et strictement positif sur un espace localement compact X, et soit ω une mesure donnée d'énergie finie par rapport à k. On montre facilement que tout ensemble fermé ou quasi fermé est ω-capacitable. Cela nous permit de démontrer l'inégalité

$$\text{cap}_\omega^* \{ x \in X : U^\mu(x) \geqq t U^\omega(x) \} \leqq \frac{\| \mu \|^2}{t^2},$$

parce que l'ensemble à gauche est ω-quasi fermé, et l'inégalité correspondante pour la ω-capacité intérieure est élémentaire. A partir de ce résultat on peut étudier le *balayage extérieur* et démontrer [à l'aide de la théorie de M. Choquet ([6]), ([7])] que tout ensemble K-analytique est ω-capacitable, ainsi que tout ensemble $\mathcal{F}$-souslinien (ou $\mathcal{F}$-borélien).

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) Pour les notations employées nous renvoyons à la Note précédente ([2]).

([2]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 34.

([3]) Cela signifie que, pour tout compact $K \subset X$, la restriction de $k(x, y)$ à $K \times K$ est un noyau consistant sur K. Cette condition de consistance « locale » est remplie par exemple par tout noyau *régulier* (de type positif) et par tout *noyau de composition* (de type positif) [*cf.* ([5]), th. 3.4.1 et th. 7.2].

([4]) Il suffit de vérifier cette condition pour $\mu = \omega \geqq 0$.

([5]) B. Fuglede, *Acta Math.*, 103, 1960.

([6]) G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953, 1954.

([7]) G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur la réductibilité des systèmes d'équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Mendel Haimovici**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit un système d'équations aux dérivées partielles

$$(\Sigma) \quad \begin{cases} F_\rho(x_i, z_\alpha, p_{\alpha i}, p_{\alpha i_1 i_2}, \ldots, p_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{l_\alpha}}) = 0, \\ \left(i = 1, 2, \ldots, p;\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu;\ \rho = 1, 2, \ldots, \nu;\ p_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_k} = \dfrac{\partial^k z_\alpha}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2} \ldots \partial x_{i_k}}\right). \end{cases}$$

Nous supposons que les fonctions F_ρ sont analytiques dans un certain ouvert D de l'espace des variables x, z, p et que, dans chaque point de cet ouvert dont les coordonnées vérifient (Σ), le système peut être résolu par rapport à certains arguments, parmi lesquels se trouvent des dérivées de chacune des fonctions z_α.

Le système (Σ) est supposé être en involution. Une intégrale régulière de ce système est considérée comme un ensemble de fonctions z_α localement analytiques, qui, dans un certain voisinage d'un point $P(x_i)$, reste, avec ses dérivées, dans un voisinage contenu dans D. Cette intégrale est aussi intégrale régulière d'un prolongement quelconque de (Σ), celui-ci étant obtenu en annulant toutes les dérivées des premiers membres de (Σ).

2. Supposons qu'il existe un sous-ensemble $\mathcal{E}'$ d'intégrales régulières de (Σ) tel que

A. Tout élément $\mathcal{V}_p$ de $\mathcal{E}'$ est intégrale régulière d'un système analytique $\Sigma^\star$ en involution, formé par les équations (Σ) et par les équations d'un autre système

$$(\Sigma') \qquad \Phi_\sigma(x_i, z_\alpha, p_{\alpha i}, \ldots, p_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{m_\alpha}}) = 0 \qquad (\sigma = 1, 2, \ldots, \varkappa).$$

B. Les équations de (Σ') représentent une variété intégrale régulière d'un système d'équations analytiques aux dérivées partielles (U), dans les arguments des fonctions Φ_σ, dont une partie seront considérés comme variables indépendantes les autres dépendant de celles-là. Tout système (Σ') qui a cette propriété [le système (U) étant le même], forme avec (Σ) un système ($\Sigma^\star$) en involution. Étant donné la variété $\mathcal{V}_p$, il y a un système (Σ') tel que les caractères de $\Sigma^\star$ ne varient pas, lorsque (Σ') varie dans un certain voisinage de variétés intégrales de (U).

C. $\mathcal{E}'$ contient une intégrale régulière quelconque de (Σ).

D. Les variétés intégrales de (Σ) sont régulières pour le système ($\Sigma^\star$).

Si ces hypothèses ne sont pas vérifiées, il est possible qu'elles le soient pour un prolongement d'un certain ordre du système (Σ).

Si elles sont vérifiées, alors toute intégrale régulière de (Σ) peut être trouvée, en considérant d'abord une intégrale régulière (Σ') du système (U) et en intégrant ensuite le système ($\Sigma^\star$).

On a donc une certaine analogie avec la réductibilité des systèmes d'équations algébriques. C'est pourquoi, si les hypothèses ci-dessus sont vérifiées pour (Σ) ou pour un de ses prolongements, nous dirons que le système est *réductible*.

3. Pour étudier les critères de réductibilité et les méthodes de réduction d'un système, nous le considérerons comme un système de Pfaff :

$$(\mathrm{S})\quad \left\{\begin{array}{ll} \theta_\alpha = dz_\alpha - p_{\alpha i}\,dx_i = 0, & d\theta_\alpha = 0 \\ \theta_{\alpha i_1} = dp_{\alpha i_1} - p_{\alpha i_1 i}\,dx_i = 0, & d\theta_{\alpha i_1} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & \ldots\ldots, \\ \theta_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{m_\alpha}} = dp_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{m_\alpha}} - p_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{m_\alpha - 1} i}\,dx_i = 0, & d\theta_{\alpha i_1 i_2 \ldots i_{m_\alpha}} = 0, \end{array}\right.$$

les coefficients p étant symétriques en les indices i et liés par les relations (Σ). Ce système est en involution aux variables x indépendantes et ses caractères sont des entiers déterminés. En particulier on a $s_p = 0$ et s_{p-1} reste constant lorsqu'on prolonge le système Σ [1].

Le système (U) peut, lui aussi, être considéré comme un système de Pfaff $(\mathrm{S}^{(1)})$ dans ses arguments, et ce système peut, lui aussi, être prolongé.

On peut voir que, pour la condition B, il faut et il suffit qu'en vertu des équations du système (S), ou bien de son prolongement, les équations de $(\mathrm{S}^{(1)})$ soient identiquement vérifiées. C'est-à-dire que le système $(\mathrm{S}^{(1)})$ appartienne à (S). On est ainsi arrivé au problème suivant : On a le système (S) en involution aux variables x indépendantes. On peut en extraire un sous-système $(\mathrm{S}^{(1)})$ en involution à r variables indépendantes (dont les x), de manière que

a. Sur une intégrale régulière de $\mathrm{S}^{(1)}$, le système (S) soit en involution aux variables x indépendantes.

b. Une variété intégrale régulière $\mathcal{V}_p$ de (S) se trouve sur une variété intégrale régulière $\mathcal{V}_r$ de $(\mathrm{S}^{(1)})$. En changeant la variété $\mathcal{V}_r$ dans un certain voisinage, les caractères de (S) sur $\mathcal{V}_r$ ne changent pas.

c. $\mathcal{V}_p$ est régulière sur $\mathcal{V}_r$, pour le système (S).

d. $\mathcal{V}_p$ est régulière pour le système $(\mathrm{S}^{(1)})$.

4. C'est-à-dire que le problème a été ramené à un problème de décomposition d'un système de Pfaff [2]. En partant de certains résultats que nous avons obtenus antérieurement [3], la résolution de ce problème est obtenue par la méthode suivante :

Prenons un sous-système $\varphi_\nu = 0$ $(\nu = 1, 2, \ldots, 4)$ du système (S) ou d'un de ses prolongements [φ_ν étant des combinaisons linéaires des équations de (S)] et soient $\varphi_{\mathrm{N}} = 0$ les équations restantes. On a

$$d\varphi_\nu = \varpi_{\nu i} \wedge dx_i \quad (\operatorname{mod} \theta_\alpha), \qquad d\varphi_{\mathrm{N}} = \varpi_{\mathrm{N} i} \wedge dx_i \quad (\operatorname{mod} \theta_\alpha).$$

On peut toujours supposer que la chaîne d'éléments plans $\mathrm{E}_0 \subset \mathrm{E}_1 \subset \ldots \subset \mathrm{E}_p$ où, sur E_1, on a $dx_2 = \ldots = dx_p = 0$; sur E_2, on a $dx_3 = \ldots = dx_p = 0$; sur E_q on a $dx_{q+1} = \ldots = dx_p = 0$, est régulière pour S; alors pour chaque i, σ_i des formes $\varpi_{\nu i}$ sont indépendantes entre elles et indépen-

dantes des $\varpi_{\nu 1}, \varpi_{\nu 2}, \ldots, \varpi_{\nu, i-1}$. Pour arriver au résultat, on cherchera les sous-systèmes de Pfaff tels que les σ_i formes indépendantes entre elles soient aussi indépendantes des $\varpi_{N1}, \varpi_{N2}, \ldots, \varpi_{N, i-1}$. Si un tel sous-système $\varphi_\nu = 0$, considéré seul, a les caractères $\sigma_p, \sigma_{p+1}, \ldots, \sigma_r$ nuls, alors il constitue une solution du problème. On arrive donc au résultat par une méthode algébrique.

5. Remarquons qu'une équation du deuxième ordre, à une fonction inconnue de deux variables indépendantes, est réductible si elle est intégrable par la méthode de Darboux. Ce qui précède constitue donc une généralisation de cette méthode. On peut d'ailleurs voir que dans ce cas, la condition D résulte des trois précédentes. On peut renoncer en général à cette condition, mais alors la méthode ci-dessus doit être un peu modifiée.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) M. Haimovici, *Sur les intégrales des systèmes différentiels extérieurs*, à paraître dans les *Annali di Matematica*.

(2) *Sur la décomposition des systèmes différentiels extérieurs* [*Analale St. ale Univ. Iasi*, (S. N.), 7, 1961, p. 267-282].

(3) *Sur la décomposition des systèmes de Pfaff*, à paraître dans les *Analale St. ale Univ. Iasi* (S. N.), 8, 1962.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Problèmes mixtes et décompositions en noyaux propres des opérateurs aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Ciprian Foias**, présenté par M. Jean Leray.

Soit Ω un ouvert de R^n et soit $P(x, D)$ $[D = (-i\partial/\partial x_1, -i\partial/\partial x_2, \ldots, -i\partial/\partial x_n)]$ un opérateur aux dérivées partielles formellement self-adjoint aux coefficients infiniment différentiables dans Ω. Il est bien connu qu'il existe une mesure borélienne $\mu \geq 0$ définie sur R et une fonction vectorielle $\chi_\lambda(x, y)$ μ-intégrable définie sur R à valeurs noyaux sur Ω (c'est-à-dire, distributions sur $\Omega \times \Omega$) telles que

(1) $$\delta(x-y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_\lambda(x, y)\, d\mu(\lambda) \qquad [(\text{dans } \mathcal{D}'(\Omega \times \Omega)],$$

(1^I) $$P(x, D)\chi_\lambda(x, y) = P(y, D)\chi_\lambda(x, y) = \lambda\chi_\lambda(x, y) \qquad (\lambda \in R),$$

(1^II) $$\iint_{\Omega\times\Omega} \chi_\lambda(x, y) f(x)\overline{f(y)}\, dx\, dy \geq 0 \qquad [f(x) \in \mathcal{D}(\Omega)] \quad (^1).$$

Dans cette Note nous donnerons quelques applications, à l'étude des décompositions (1)-(1^II), de la théorie spectrale des contractions de l'espace de Hilbert (²).

1. Nous allons d'abord indiquer une liaison entre les décompositions (1)-(1^II) en noyaux propres de $P(x, D)$ et les problèmes mixtes pour l'équation $\partial u/\partial t = iP(x, D)u$ (³). Dans ce but, convenons de considérer qu'un problème homogène aux limites au sens de L. Hormander (⁴) pour l'équation $P(x, D)\ u(x) = f(x)$ $(x \in \Omega)$ définit un problème mixte correctement posé pour $\partial u/\partial t = iP(x, D)u$ si iP [où P est l'opérateur qui correspond au problème homogène; *voir* (⁴)] est un générateur de semi-groupe de contractions de $L^2(\Omega)$. Cela veut dire que le problème

(2) $$\frac{\partial u(t, x)}{\partial x} = iP(x, D)\, u(t, x), \qquad u(t, x) \in D_P, \qquad 0 < t < \infty,$$

où

(2^I) $$u(t, x) \xrightarrow{t \to 0} u(x) \quad [\text{dans } L^2(\Omega)], \qquad \int_\Omega |u(t, x)|^2\, dx \leq \int_\Omega |u(x)|^2\, dx,$$

$u(x) \in L^2(\Omega)$ étant donnée arbitrairement, admet toujours une solution. Nous supposerons que de tels problèmes existent toujours [puisque au contraire on n'a que de remplacer $P(x, D)$ par $-P(x, D)$].

Théorème 1. — *A tout problème mixte correctement posé* (2)-(2^I) *correspond une décomposition* (2)-(2^II) *uniquement déterminée telle que*

(1^III) $$u(t, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{it\lambda}\left(\int_\Omega \chi_\lambda(x, y)\, u(y)\, dy\right) d\mu(\lambda),$$

ou l'intégrale est dans $\mathcal{D}'(\Omega)$ *et* $u(x) \in \mathcal{D}(\Omega)$.

Propriété 1. — Il y a une seule décomposition (1)-(1'') si et seulement s'il existe un seul problème mixte correctement posé (2)-(2') (ou si pour toute solution de (2)-(2') on a

$$\int_\Omega |u(t, x)|^2 dx \equiv \int_\Omega |u(x)|^2 dx \Big).$$

Propriété 2. — Si pour toute solution de (2)-(2') on a

$$\lim_{t\to\infty} \int_\Omega |u(t, x)|^2 dx < \int_\Omega |u(x)|^2 dx,$$

alors dans (1) et (1''') la mesure μ peut être remplacée par la mesure de Lebesgue.

THÉORÈME 2. — *Si pour tout λ d'un ensemble de mesure de Lebesgue > 0 (sur la droite réelle)* $P(x, D)$ *a* [*dans* $\mathcal{D}'(\Omega)$] *au plus un nombre fini r de distributions propres linéairement indépendantes, alors, les problèmes mixtes* (2)-(2') *sont en correspondance avec un sous-ensemble de* $D_r \times D_r \times \ldots \times D_r$ (*r* fois) *ou* D_r *est la boule unité de* R^r.

Cela veut dire que dans ce cas les problèmes mixtes correctement posés (2)-(2') dépendent d'un nombre fini (r^2) de paramètres réels.

Propriété 3. — Si aucun λ d'un ensemble de mesure de Lebesgue > 0 (sur la droite réelle) n'est valeur propre de $P(x, D)$ [dans $\mathcal{D}'(\Omega)$], alors la décomposition (1)-(1'') est unique et $P(x, D)$, considéré dans $\mathcal{D}(\Omega)$, est essentiellement self-adjoint dans $L^2(\Omega)$.

2. En particularisant $P(x, D)$ on obtient :

THÉORÈME 3. — *Soit m l'ordre de* $P(x, D)$ *et soit* $p(x, D)$ *sa partie homogène de degré m. Supposons que* $p(x, D)$ *est aux coefficients réels et de type principal, au sens de L. Hormander* [*voir* ([4])]. *Alors il existe une décomposition* (1)-(1'') *telle que la mesure* μ *soit la mesure de Lesbegue.*

Ce fait n'était connu, même pour le cas plus particulier des opérateurs elliptiques.

THÉORÈME 4. — *Si* Ω *est borné et à frontière* $\partial\Omega$ *assez régulière et si* $P(x\ D)$ *est elliptique sur* $\Omega \cap \partial\Omega$, *alors dans toute décomposition* (2)-(2'') *les noyaux propres ne peuvent être de rang fini que quand* λ *est dans un ensemble de mesure de Lebesgue nulle* ([5]).

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) Ici $\mathcal{D}(\Omega)$, $\mathcal{D}'(\Omega)$ sont les espaces usuels de L. Schwartz. Nous noterons les distributions comme des fonctions; $\delta(x - y)$ est le noyau correspondant à la « fonction » de Dirac.

([2]) B. SZ.-NAGY et C. FOIAS, *Acta Scient. Math.*, 19, 1958, n°s 1-2; 21, 1960, n°s 3-4; 23, 1962, n°s 1-2.

([3]) Cette liaison a été aussi remarquée par Y. M. BEREZANSKY, *Doklady Akad. Hayk*, 136, 1961, n° 5 (le théorème 1 et la propriété 1 sous une forme différente, s'y trouvent aussi).

([4]) L. HORMANDER, *Acta Math.*, 94, 1955, n°s 3-4.

([5]) Les démonstrations paraîtront dans la *Revue de mathématiques pures et appliquées* (Bucarest).

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Une nouvelle méthode pour calculer des alternantes au sens de Tchebichef.* Note (*) de M. **Florentino Briones**, présentée par M. Gaston Julia.

3. On peut dériver une méthode itérative pour calculer des alternantes au sens de Tchebichef de la formule

$$\sum_{m=0}^{\left[\frac{N}{2}\right]} C_{N,m} A_1^{N-2m} E_1^{2m},$$

déjà parue dans la Note précédente [1]. Soit $A_N(x) + \delta A_N(x)$ l'alternante que nous cherchons, et $A_N(x)$ la rapprochée. Nous trouvons avec une erreur de l'ordre de $\delta A_N(x)^2$:

$$\delta A_N^* = \delta A_1^* B_N - \frac{N}{N-1} \delta E_1^* B_{N-1},$$

où

$$\delta E_1^* = \frac{\delta E_1}{E_1}, \qquad \delta A_1^* = \frac{\delta A_1}{E_1}, \qquad \delta A_N^* = \frac{\delta A_N}{E_1^N}$$

et

$$B_k(x) = 2N \sum_{l=1}^{\left[\frac{N+1}{2}\right]} A_{N+1-2l}^*(x), \qquad A_0^* = \frac{1}{2}, \qquad A_k^* = \frac{A_k}{E_1^k}.$$

Dans le cas particulier où nous cherchons pour la fonction $F(x) + \delta F(x)$ sa meilleure approximation rationelle $P_{N-1}(x)/R_M(x)$, où $R_M(x)$ est un polynome donné qui ne s'annule pas dans (a, b), et en appellant

$$S(x) = F(x) R_M(x), \qquad \delta S(x) = R_M(x)\,\delta F(x) \qquad \text{et} \qquad D_k(x) = R_M(x) B_k(x),$$

nous trouvons pour $L \geq N$:

$$\delta s_L = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \delta a_{1,n}^* (d_{N,L+n} + d_{N,|L-n|}) + \frac{1}{2} \delta a_{1,L}^* d_{N,0} - \frac{N}{N-1} \delta E_1^* d_{N-1,L},$$

où nous supposons chaque fonction $G(x)$ développée en polynomes de Tchebichef :

$$G_k(x) = \sum_{n=0}^{\infty} g_{k,n} T_n(x).$$

Cela nous donne un système infini d'équations avec les inconnues δE_1^* $\delta a_{1,0}^*$, $\delta a_{1,1}^*$, ... On peut trouver un nombre T tel que pour $L \geq T + M$ les équations à résoudre se réduisent à

$$0 = \sum_{m=0}^{M+Q(N-1)} d_{N,m} [\delta a_{1,L+m}^* + \delta a_{1,L-m}^*],$$

où Q est le degré de $A_1(x)$. La solution plus générale convergente pour ce dernier système est

$$\delta a^{*}_{1,\,T-Q(N-1)+l} = \sum_{r=1}^{M+(Q-1)(N-1)} \lambda_r \rho_r^{l-1} \qquad (l = 1, 2, 3, \ldots),$$

où les ρ_r sont les racines de module inférieur à 1 de l'équation

$$0 = \sum_{m=0}^{M+Q(N-1)} d_{N,m}\,[\rho^{-m} + \rho^{m}].$$

En substituant ces $\delta a^{*}_{1,n}$ dans les autres $T + M - N + 1$ équations, il nous reste un système fini avec $T + M - N + 3$ inconnues dont on doit en déterminer deux, la δE^{*}_{1} et la $\delta a^{*}_{1,0}$, avec la condition que $A_1 + \delta A_1$ soit effectivement une alternante d'ordre 1.

Exemple 3 : Chercher l'alternante de troisième ordre de

$$0{,}65\,T_3 + 0{,}55\,T_4 + 0{,}1\,T_5.$$

Nous prendrons comme première approximation pour sa $A_1(x)$ l'alternante $-0{,}2 + T_1 + 0{,}2\,T_2$. La première approximation pour la $A_3(x)$ sera

$$-0{,}08 + 0{,}24\,T_1 - 0{,}48\,T_2 + 0{,}64\,T_3 + 0{,}552\,T_4 + 0{,}12\,T_5 + 0{,}008\,T_6.$$

En prenant comme mesure de l'erreur commise l'addition en valeur absolue des erreurs commise en chaque coefficient connu, nous avons 0,04. Après une itération nous avons pour la $A_3(x)$:

$$-0{,}086593 + 0{,}246404\,T_1 - 0{,}463824\,T_2 + 0{,}649436\,T_3 + 0{,}549765\,T_4$$
$$+ 0{,}099018\,T_5 + 0{,}000626\,T_6 - 0{,}000547\,T_8 + 0{,}000019\,T_8.$$

La somme des erreurs des coefficients de T_3 à T_8 est 0,002 973, ce qui nous montre que l'erreur dans les premiers coefficients a été réduite d'un facteur 10 à peu près.

4. D'abord nous pouvons prendre la nouvelle $A_1(x)$ et faire avec elle les mêmes opérations qu'avec la première, mais dans ce cas nous devrions calculer les racines d'une nouvelle équation et résoudre un nouveau système dans chaque itération, tous les deux chaque fois plus compliqués. Ce qu'on doit faire c'est celà : puisque nous connaissons une approximation pour les $\delta a^{*}_{1,n}$, nous pouvons calculer une approximation pour les termes que nous avons supprimés en passant de la formule exacte à celle rapprochée, et nous pouvons les soustraire du premier membre pour obtenir une meilleure approximation des $\delta a^{*}_{1,n}$ sans changer la $A_1(x)$; avec çà et en prenant un nombre T suffisamment élevé, puisque dans le système, seulement change le terme indépendant, nous n'avons qu'à trouver les racines d'une équation et faire l'inversion d'une matrice dans tout le problème.

Quand nous serons dans la $n^{\text{ième}}$ itération nous aurons trois $\delta A_N(x)$: La vraie $\delta A_N(x)$ (celle de la première approximation), celle de la $(n-1)^{\text{ième}}$ itération, et la nouvelle $\delta A_N(x)$. La différence entre les deux dernières sera une approximation des termes supprimés, et nous pourrons prendre comme terme indépendent du système la vraie $\delta A_N(x)$ moins ce qui nous a donné la différence.

Exemple 4 : En supposant que l'approximation trouvée dans l'exemple 1 pour $\cos(\pi x/4)$ est le résultat de n itérations à partir de $A_1(x) = bT_1(x)$ (la même b que dans cet exemple), une nouvelle itération nous donne une diminution de l'erreur, calculée de la même façon que dans l'exemple 3, d'un facteur 300.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4417.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur un modèle rhéologique tridimensionnel permettant de rendre compte du durcissement des structures.* Note (*) de M. **Bernard Nayroles**, présentée par M. Robert Mazet.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons énoncé des lois de forces intérieures pour le corps élastoplastique sans durcissement satisfaisant au critère de Mises et que nous avons nommé « corps élastoplastique simple (C. E. P. S.) ». On peut, de même, énoncer des lois de forces pour des corps élastoplastiques sans durcissement satisfaisant à un autre critère d'écoulement, et la méthode exposée ci-dessous s'appliquera de la même manière. A l'aide de ces lois de forces intérieures, on peut généraliser comme suit au cas triaxial le modèle proposé par M. R. Mazet dans le cas uniaxial ([2]). Considérons un corps solide déformable $(\mathcal{C})$ dépourvu de masse. A un instant initial t_0 choisi arbitrairement, $(\mathcal{C})$ est dans un état $(\mathcal{E}_0)$ auquel nous réferons les déformations ultérieures, supposées infiniment petites pour simplifier l'exposé. $(\mathcal{C})$ sera dit « corps élastoplastique composé satisfaisant au critère de Mises » si, pour $t \geq t_0$, son comportement mécanique est déterminé par les éléments suivants :

1° un module de Young E et un coefficient de Poisson ν;

2° une fonction résistance au fluage $\mathcal{S}$;

3° une distribution h de C. E. P. S. composants, de support $[a_m, a_M]$, intervalle fermé de $\mathbf{R}$; cette fonctionnelle linéaire, associée à la fonction constante $l(x)$, donne le nombre 1 :

$$\langle h, 1(x) \rangle_x = 1\,;$$

4° une fonction tensorielle symétrique réelle du second ordre de la variable réelle a, définie sur $[a_m, a_M]$ et notée

$$\eta_m(a)\,\delta_{ij} + g_{ij}(a, t_0). \tag{1}$$

Cette fonction, ainsi décomposée en partie sphérique et déviateur, doit être connue à l'instant initial t_0; nous la nommerons « position initiale de l'état naturel du C. E. P. S. de limite élastique a ».

Lois des forces intérieures pour le corps élastoplastique composé. — Soit une transformation quelconque définie par six fonctions arbitraires du temps $\varepsilon_{ij}(t)$, pour $t \geq t_0$. Considérons un corps élastoplastique simple de limite élastique a dont l'état initial est $(\mathcal{E}_0)$, son état naturel à t_0 étant défini par la fonction (1). La connaissance de ses lois de forces permet d'écrire pour ce C. E. P. S. :

$$\sigma_{kl}(a, t) = \Sigma_{kl}(\varepsilon_{ij}, \dot{\varepsilon}_{ij}, a, t),$$

Σ_{ij} est une fonctionnelle vis-à-vis des fonctions ε_{ij} et $\dot{\varepsilon}_{ij}$, et une fonction vis-à-vis des variables a et t.

Nous poserons, par définition de la contrainte dans le corps élastoplastique composé,

$$(2)\qquad \begin{cases} \sigma_{kl}(t) = \Sigma^{\star}_{kl}(\varepsilon_{ij},\ \dot{\varepsilon}_{ij},\ t), \\ \Sigma^{\star}_{kl}(\varepsilon_{ij},\ \dot{\varepsilon}_{ij},\ t) = \langle h,\ \Sigma_{kl}(\varepsilon_{ij},\ \dot{\varepsilon}_{ij},\ a,\ t)\rangle_a. \end{cases}$$

Un corps élastoplastique composé se présente ainsi comme un ensemble de corps élastoplastiques simples travaillant en parallèle.

Les conséquences suivantes sont immédiates :

— Si h est la distribution de Dirac, le corps est élastoplastique simple.

— Un état $(\mathcal{E}_0)$ n'est isotrope que si tous les C. E. P. S. composants sont dans l'état naturel, à une déformation sphérique près; un tel état est dit « naturel vrai ».

— Si h n'est pas une somme finie de distributions concentrées, il n'existe pas, en général, de loi de déformation reliant deux états naturels vrais.

Si l'on applique cette théorie à l'expérience de traction quasi-statique, la courbe obtenue rend compte des phénomènes physiques suivants : durcissement, effet Bauschinger, recouvrance, relaxation (on ne trouve de relaxation que si $\nu < 0,5$).

Une expérience de traction simple, supposée effectuée à partir d'un état naturel vrai, permet de trouver une distribution h représentant convenablement le durcissement constaté.

On peut généraliser la méthode aux structures et la transformer en méthode globale :

Considérons une structure dont la déformation peut être définie par p paramètres q_i. Désignons par $r_j p$ tensions généralisées [3] et par σ la limite élastique usuelle en traction simple. Supposons connue la solution du problème dans le cas d'un corps élastoplastique simple. Nous aurons alors des relations de la forme

$$(3)\qquad r_j = \mathrm{R}_j(q_i,\ \dot{q}_i,\ \sigma,\ t).$$

Désignons maintenant par $[\sigma_m,\ \sigma_{\mathrm{M}}]$ l'intervalle de variation de σ dans le corps élastoplastique composé correspondant à $[a_m,\ a_{\mathrm{M}}]$ (ceci afin de nous affranchir du critère de Mises), et par h' la distribution correspondant pour σ à la distribution h pour a.

Les formules (3) sont obtenues par des intégrations du type (les intégrales sont étendues à la structure)

$$(4)\qquad r_j = \iiint \sigma_{kl}(q_i,\ \dot{q}_i,\ \sigma,\ t,\ \mathrm{P})\, f_{lkj}(\mathrm{P})\, d\mathrm{P}.$$

Si la structure est constituée par un corps élastoplastique composé, la formule (4) est à remplacer par

$$r_j = \iiint \langle h',\ \sigma_{kl}\rangle_\sigma\, f_{lkj}\, d\mathrm{P}$$

et le théorème de Fubini donne

$$r_j = \langle h', \iiint \sigma_{kl} f_{lkj} \, dP \rangle_\sigma.$$

soit encore

$$r_j = R_j(q_i, \dot{q}_i, t) = \langle h', R_j(q_i, \dot{q}_i, \sigma, t) \rangle_\sigma.$$

Ainsi la solution pour le corps élastoplastique simple fournit la solution pour toute structure élastoplastique composée.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3485.

(2) R. MAZET, *Sur la notion de fluage établi* (10e *Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, septembre 1960).

(3) W. PRAGER, *Problèmes de Plasticité théorique*, chap. III.

(*Laboratoire de Mécanique générale de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

PLASTICITÉ. — *Surfaces caractéristiques des équations de l'équilibre plastique, lorsque deux des contraintes principales sont égales, pour une courbe intrinsèque quelconque.* Note (*) de MM. **Jean Mandel** et **Fernand Parsy**, présentée par M. Albert Caquot.

On établit que les facettes caractéristiques des équations déterminant les contraintes sont celles qui correspondent aux points de contact du cercle de Mohr avec la courbe intrinsèque [ce qui généralise une propriété établie par l'un des auteurs pour les problèmes plans (1)] et celles qui passent par l'axe de révolution du tenseur des contraintes. Ces mêmes facettes sont aussi caractéristiques des équations aux vitesses dans l'hypothèse du potentiel plastique. Lorsqu'au contraire on admet que le volume reste invariant et que l'axe de révolution du tenseur des contraintes est direction principale pour le tenseur des vitesses de déformation, les facettes caractéristiques des vitesses sont celles qui passent par cet axe et celles qui font avec lui un angle de $\pi/4$.

On suppose que deux des contraintes principales sont égales ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$), la troisième σ_3 étant liée à σ par une relation

$$f(\sigma, \sigma_3) = 0. \quad (1)$$

En désignant par γ_i les cosinus directeurs de la direction de σ_3, par c_{ij} les coordonnées du tenseur des contraintes, en axes rectangulaires quelconques, on a

$$\sigma_{ij} = \sigma\,\delta_{ij} + (\sigma_3 - \sigma)\,\gamma_i\gamma_j, \quad (2)$$

$$\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1. \quad (3)$$

En portant les expressions (2) dans les équations d'équilibre

$$\sum_j \sigma_{ij,j} = F_i \qquad \left(\text{où} \quad {}_{,j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \quad (4)$$

(on a pris les pressions comme contraintes positives), on obtient pour σ_3, σ, γ_1, γ_2, γ_3 cinq équations, ce qui montre que le problème est statiquement déterminé. On va chercher dans quelles conditions la solution du problème de Cauchy à partir des données σ_{ij} sur une surface (S) peut être indéterminée.

On désigne par 2φ l'angle que font entre elles les tangentes à la courbe intrinsèque aux points de contact de cette courbe avec le cercle de Mohr, par n l'abscisse du centre de ce cercle et par R son rayon. On a

$$dR = dn \sin\varphi, \qquad \sigma_3 - \sigma = \varepsilon\,2R \qquad (\varepsilon = \pm 1).$$

On prend comme inconnues n, γ_1, γ_2, γ_3.

Le plan tangent à (S) en un point M étant pris comme plan $x_3 = 0$, les équations (4) déterminent les dérivées de σ_{13}, σ_{23}, σ_{33} par rapport à x_3. On en déduit par (2) et (3) les quatre équations

$$(5) \quad \begin{cases} \gamma_1\gamma_{1,3} + \gamma_2\gamma_{2,3} + \gamma_3\gamma_{3,3} = 0, \\ [(1 - \varepsilon\sin\varphi)\,\delta_{i3} + 2\gamma_i\gamma_3]\,n_{,3} + 2\varepsilon R(\gamma_3\gamma_{i,3} + \gamma_i\gamma_{3,3}) = \sigma_{i3,3} \qquad (i = 1, 2, 3), \end{cases}$$

dont le déterminant égal à $-4R^2\gamma_3(2\gamma_3^2 - 1 + \varepsilon \sin\varphi)$ s'annule dans deux cas :

a. $\gamma_3 = 0$: Facettes passant par l'axe de révolution des contraintes. La comparaison des deuxième et troisième équations du système (5) donne la condition de possibilité :

$$\gamma_2 \sigma_{13,3} = \gamma_1 \sigma_{23,3}$$

ou

$$(6) \qquad \gamma_2(\sigma_{11,1} + \sigma_{12,2} - F_1) - \gamma_1(\sigma_{21,1} + \sigma_{22,2} - F_2) = 0.$$

b. $\gamma_3^2 = (1 - \varepsilon \sin\varphi)/2$: L'angle de la facette avec la direction σ_3 est donc $(\pi/4) - \varepsilon(\varphi/2)$. Ces facettes correspondent aux points de contact du cercle de Mohr avec la courbe intrinsèque. La condition de possibilité du problème s'écrit

$$2\gamma_3(\gamma_1\sigma_{13,3} + \gamma_2\sigma_{23,3}) - \varepsilon \sin\varphi\, \sigma_{33,3} = 0,$$

soit, en choisissant l'axe Mx_2 dans le plan Mx_3, σ_3 de sorte que $\gamma_1 = 0$ et $2\gamma_2\gamma_3 = \cos\varphi$:

$$(7) \qquad \sigma_{21,1} + \sigma_{22,2} - F_2 - \varepsilon \operatorname{tg}\varphi(\sigma_{31,1} + \sigma_{32,2} - F_3) = 0.$$

Caractéristiques des vitesses. — *a.* Si l'on admet l'hypothèse du potentiel plastique, on obtient, en orientant l'axe Mx_3 suivant la direction de σ_3, les trois équations (pour v_1, v_2, v_3 coordonnées de la vitesse)

$$(8) \qquad v_{1,3} + v_{3,1} = 0, \qquad v_{2,3} + v_{3,2} = 0, \qquad v_{3,3} + k(v_{1,1} + v_{2,2}) = 0,$$

où

$$k = -\frac{\partial f}{\partial \sigma_3} : \frac{\partial f}{\partial \sigma} = \frac{1 - \varepsilon \sin\varphi}{1 + \varepsilon \sin\varphi} = \operatorname{tg}^2\left(\frac{\pi}{4} - \varepsilon\frac{\varphi}{2}\right).$$

Les cosinus directeurs ν_i des normales aux facettes caractéristiques des équations (8) sont définis par

$$\begin{vmatrix} \nu_3 & 0 & \nu_1 \\ 0 & \nu_3 & \nu_2 \\ k\nu_1 & k\nu_2 & \nu_3 \end{vmatrix} = \nu_3[\nu_3^2 - k(\nu_1^2 + \nu_2^2)] = 0.$$

Ces facettes coïncident donc avec les facettes caractéristiques des contraintes.

b. Si l'on admet que le volume reste invariant et que la direction de σ_3 est principale pour les vitesses de déformation, on retrouve les équations (8), mais avec $k = 1$: les facettes caractéristiques des vitesses sont alors celles qui passent par la direction σ_3 ou font avec elle un angle de $\pi/4$.

Remarques. — *a.* Les résultats concernant l'orientation des facettes caractéristiques restent valables en milieu isotrope mais hétérogène (f, fonction de x_1, x_2, x_3) car la partie différentielle (partie contenant les dérivées des fonctions inconnues) des systèmes (5) et (8) n'est pas modifiée.

b. Les résultats relatifs aux contraintes se vérifient facilement dans les problèmes à symétrie axiale (axe Oz, r : distance à l'axe). On suppose la contrainte principale sur le plan méridien égale à l'une (σ) des contraintes principales contenues dans ce plan. La partie différentielle des équations d'équilibre écrites en coordonnées cylindriques coïncidant avec celle des équations du problème plan, les facettes caractéristiques correspondent comme dans le cas plan [1] aux points de contact du cercle de Mohr avec la courbe intrinsèque. L'indétermination pour les facettes $\gamma_3 = 0$ est éliminée par la symétrie imposée aux solutions.

De plus, les termes en $1/r$ des équations équivalent à une force de masse de grandeur $-(2\varepsilon \mathrm{R} \cos\theta) : r$ dirigée suivant la direction de σ_3, qui fait l'angle θ avec le rayon vecteur. En posant $d\mathrm{S} = (\cos\varphi\, dn) : 2\,\mathrm{R}$, on a donc le long des lignes caractéristiques les relations suivantes, qui coïncident avec la relation (7) :

$$d(\mathrm{S} - \theta) - \frac{\mathrm{U}\cos\varphi}{2\mathrm{R}}\, ds_u + \sin\left(\varepsilon\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2}\right)\frac{\cos\theta}{r}\, ds_u = 0;$$

le long d'une ligne u définie par

$$\frac{dz}{dr} = \mathrm{tg}\left(\theta - \varepsilon\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2}\right),$$

$$d(\mathrm{S} + \theta) - \frac{\mathrm{V}\cos\varphi}{2\mathrm{R}}\, ds_v + \sin\left(\varepsilon\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2}\right)\frac{\cos\theta}{r}\, ds_v = 0;$$

le long d'une ligne v définie par

$$\frac{dz}{dr} = \mathrm{tg}\left(\theta + \varepsilon\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2}\right);$$

U, V désignent les composantes obliques de la force de masse suivant les directions des lignes u et v, ds_u, ds_v les éléments d'arcs de ces lignes.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

[1] *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 317.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides, École Polytechnique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le gradient spectrophotométrique des étoiles* G. Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons déjà montré (1) que la « cassure » à 4 800 Å des gradients relatifs des étoiles de type avancé par rapport aux étoiles chaudes pouvait probablement s'expliquer par un effet de résolution. Une étude beaucoup plus précise faite sur le spectre solaire confirme entièrement cette hypothèse.

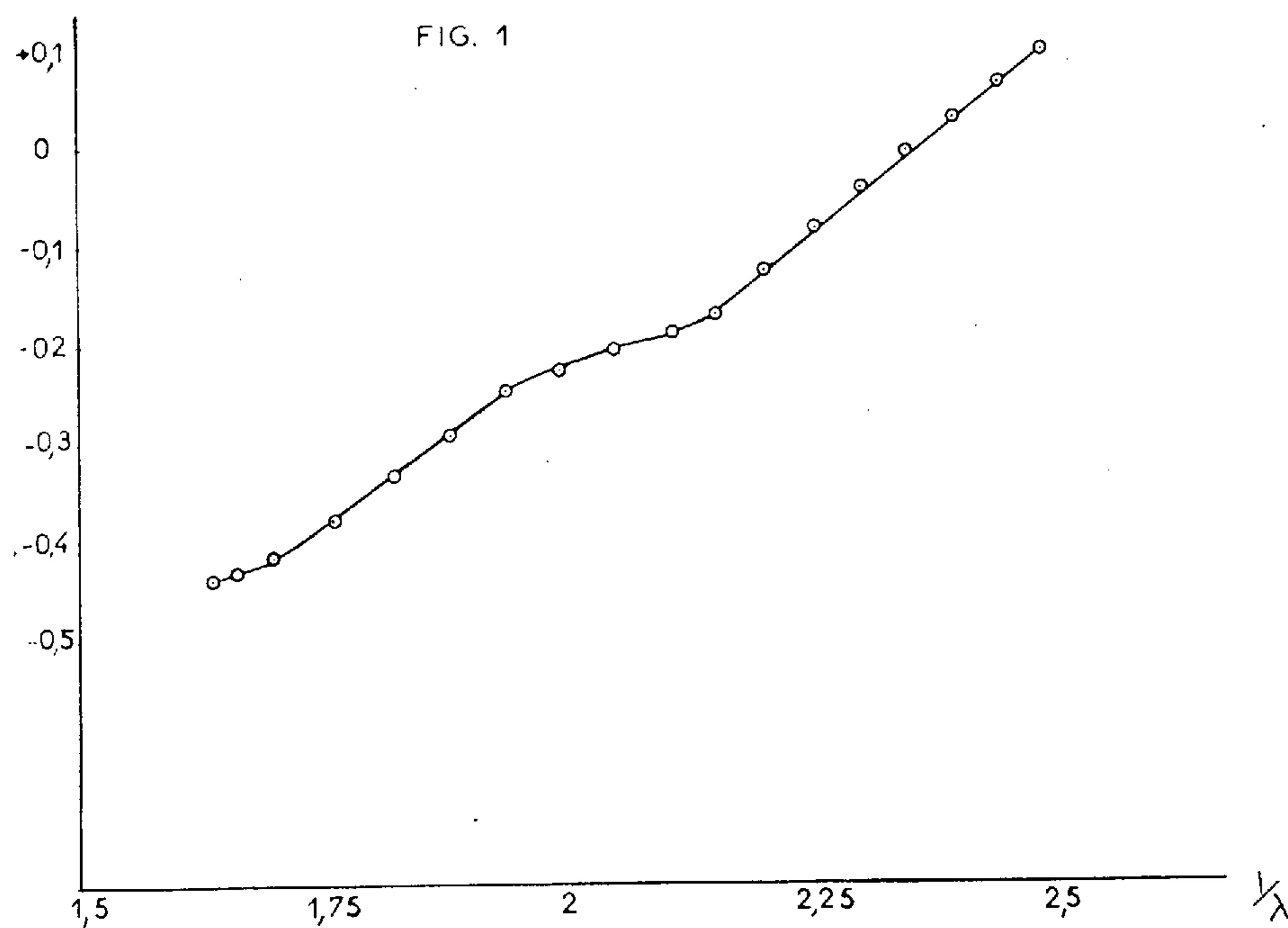
Les raies d'absorption jouent un rôle important dans le tracé du fond continu des étoiles de type spectral avancé. Dans une Note antérieure (1) nous avions étudié une étoile F 2 (β cas) et nous avions montré que la « cassure » du spectre continu à 4 800 Å était probablement due à un effet de résolution.

Nous avons abordé maintenant ce problème avec des moyens beaucoup plus puissants : nous avons utilisé l'Atlas spectrophotométrique solaire d'Utrecht dont la résolution est extrêmement élevée. D'autre part, nous avons fait tous les calculs numériques à la machine électronique.

Notre but était de calculer la correction à apporter à la détermination du fond continu lorsque celle-ci est faite au moyen de spectres pris à faible résolution. Il s'agit plus précisément du spectrographe à prisme. La technique du calcul a été indiquée dans une Note récente (2).

Les étapes menant à la correction du gradient sont les suivantes :

1° Repérage des « fenêtres » utilisées au tracé du fond continu sur les spectres à faible résolution. Détermination du pouvoir de résolution en

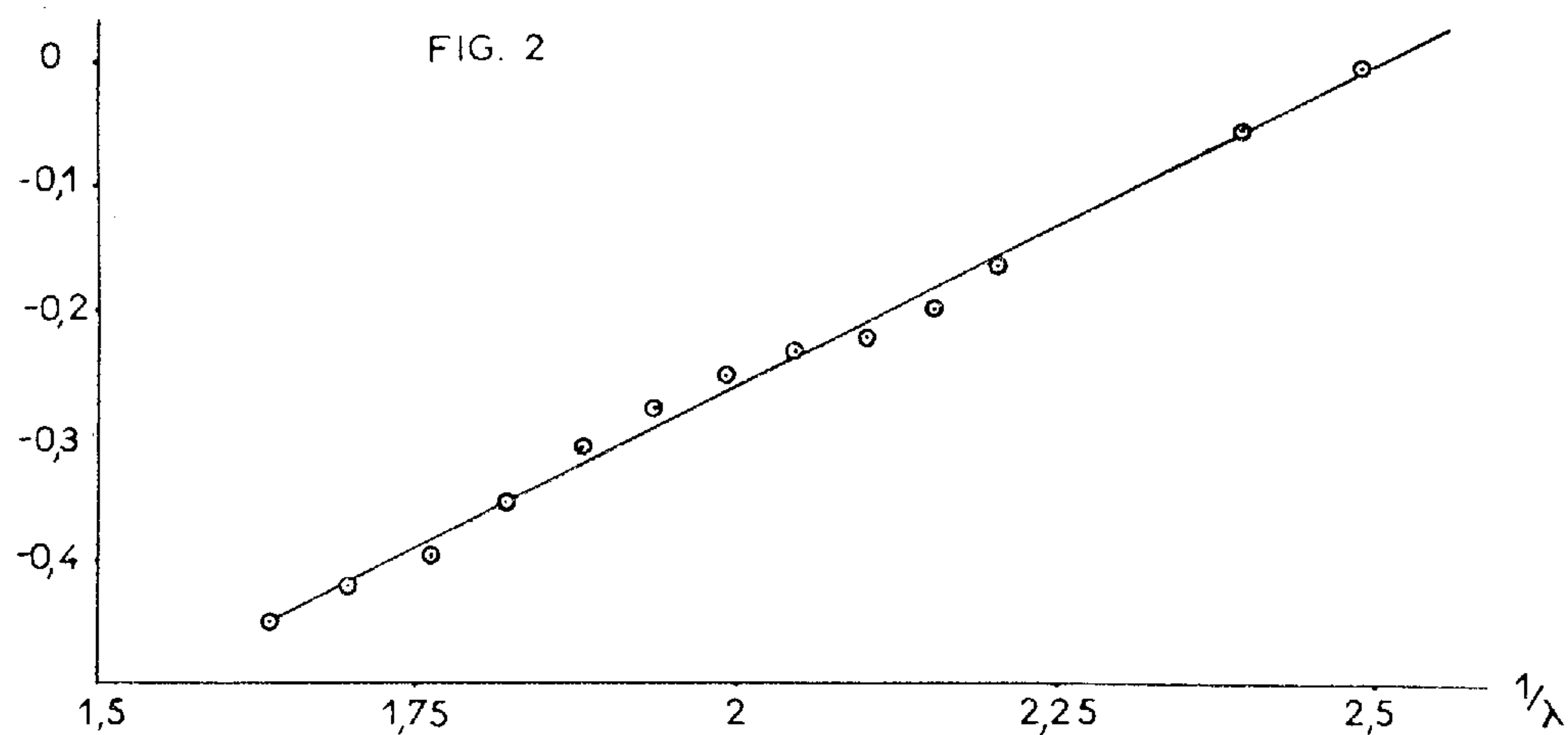


chacune de ces régions. (Celui-ci est limité par la largeur de la fente d'entrée du spectrographe, 1/20 de millimètre, et non par le système dispersif.)

2° Pour des régions couvrant largement ces « fenêtres », lecture des intensités sur l'Atlas d'Utrecht tous les millimètres, soit tous les 1/20 d'angström en longueur d'onde.

Calcul de la « moyenne glissante » de ces ordonnées de façon à reconstituer le spectre que donnerait dans la même région un spectrographe peu résolvant.

Cette moyenne est faite en groupant le nombre de points correspondant à la résolution dans la région considérée. Ainsi, dans la région de 6 000 Å, où les fenêtres sont très nombreuses et où la résolution est de 26 Å, nous



avons dû faire la « moyenne glissante » par groupes de 520 points. Cette partie du travail, qui comportait de gros calculs numériques, a été faite à la machine électronique. Elle a nécessité la lecture de près de 10 000 ordonnées sur l'Atlas.

3° Correction point par point des intensités utilisées au calcul des gradients relatifs. La détermination des gradients relatifs d'une étoile G_0 par rapport à une étoile chaude de comparaison (*S Mon*) se fait en portant la différence : log fond continu de *S Mon* — log fond continu de l'étoile G_0 en fonction de l'inverse de la longueur d'onde. La courbe obtenue est presque rectiligne. Sa pente, multipliée par un facteur constant, donne le gradient relatif des deux étoiles.

Pour effectuer la correction, nous recherchons tout d'abord la valeur maximale I_M correspondant à chaque fenêtre dans le spectre à faible résolution reconstitué par la moyenne glissante; puis nous retranchons la quantité positive log (I_R/I_M) à l'ordonnée définie ci-dessus. Le tableau I donne les valeurs de cette correction.

TABLEAU I.

λ(Å).....	4 000	4 160	4 500	4 622	4 778	4 945	5 090	5 245
R(Å).....	7	10	12	13	25	16	18	19
$\log \frac{I_R}{I_M}$......	0,097	0,081	0,035	0,031	0,028	0,024	0,029	0,028
λ(Å).....	5 311	5 356	5 450	5 550	5 630	5 830	6 040	
R(Å).....	20	20	21	22	22	24	26	
$\log \frac{I_R}{I_M}$......	0,017	0,021	0,025	0,013	0,020	0,005	0,008	

Les figures 1 et 2 illustrent les résultats.

La figure 1 représente, sans correction, les valeurs de [log F. C. de *S Mon* — log F. C. de 47 *U Ma* (G_0)] déterminées à l'Institut d'Astrophysique de Paris. On distingue nettement la « cassure » à 4 800 Å et les deux valeurs des gradients de part et d'autre de la « cassure ».

La figure 2 représente la même grandeur corrigée pour l'effet de la résolution. La cassure a disparu et un gradient unique représente bien l'ensemble des points. Nous donnerons le calcul numérique du gradient et de sa correction dans une revue spécialisée (3). Le fait essentiel nous paraît être la mise en évidence de l'origine de la « cassure à 4 800 Å ».

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 221.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 59.

(3) *Ann. Astrophys.*, (sous-presse).

(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relations entre les systèmes dynamiques à cycles-limites et les systèmes différentiels linéaires à valeurs propres.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons proposé, dans une Note collective antérieure ([1]), de faire appel à la notion — peut-être d'ailleurs un peu restrictive — de cycle-limite d'un système différentiel dynamique (non linéaire) pour avoir une image dynamique du phénomène de quantification dans un système microphysique.

On sait d'autre part qu'une explication de ce même phénomène est obtenue, sans considération de processus dynamique et en excellent accord avec l'expérience en ce qui concerne la quantification des fréquences ou des énergies, par la considération d'équations différentielles linéaires, dépendant d'un paramètre à quantifier dont les valeurs propres sont engendrées par l'imposition de conditions aux limites convenables.

Si l'hypothèse proposée ci-dessus est valable, on doit pouvoir la raccorder à la démarche habituelle. L'existence de ce raccord apparaît possible d'après les résultats suivants.

1 *a*. Soit un système différentiel dynamique autonome (N), $dx^i/dt = X^i(x^k)$ (i, $k = 1$ à n, X^i de classe C^2 en x^k) dont nous supposons qu'il admet un certain nombre de cycles-limites. Sur un quelconque de ces cycles $x^k = p^k(t)$ périodique, construisons les équations aux variations $d\xi^i/dt = \partial X^i/\partial x^k\,[p^m(t)]\,\xi^k$, équations à coefficients périodiques.

Il existe alors un (et même une infinité) système différentiel linéaire (L) à coefficients périodiques à un paramètre λ, de classe C^1 en t, λ, $d\xi^i/dt = Y^i_k(t, \lambda)\,\xi^k$, qui admet une suite de valeurs propres λ_ρ dans la recherche des solutions périodiques, et tel que : pour chaque λ_ρ le système (L) coïncide avec le système aux variations pris sur un cycle-limite du système (N); dans un voisinage convenable de chaque λ_ρ (L) n'a pas d'autre valeur propre que celle qui assure cette coïncidence; et enfin le vecteur propre de (L) est la vitesse du cycle-limite de (N).

L'interpolation d'un système à paramètre continu λ entre les systèmes aux variations de (N) est évidente; il faut simplement assurer en outre l'isolement des valeurs propres de (L), ce qu'on obtient en construisant (L) par ses solutions.

Ce théorème n'assure pas un raccord global, qui exigerait une connaissance plus précise de la topologie des cycles-limites, mais ce qu'on pourrait appeler un accord « plurilocal ».

1 *b*. Inversement soit un système (L) à coefficients périodiques et à valeurs propres λ_ρ dans la recherche des solutions périodiques. Sous les conditions : que la solution périodique $\varpi^k(t)$ de (L) correspondant à une valeur propre λ_ρ soit à moyenne nulle sur une période; que la courbe Γ d'équa-

tions $x^k = \int^t \varpi^k \, dt$ n'ait pas de points doubles; qu'enfin les exposants caractéristiques de (L) soient, ou à partie réelle négative, ou nuls avec au plus une seule solution séculaire; on peut construire un système (N) (et même une infinité) à cycles-limites asymptotiquement stables se raccordant « plurilocalement » avec le système (L) dans les mêmes conditions que ci-dessus.

En effet les deux premières conditions imposées à $\varpi^k(t)$ autorisent facilement la construction d'un système (N) admettant Γ comme trajectoire et (L) comme système aux variations sur cette trajectoire; pour assurer que Γ est bien un cycle-limite stable on a intérêt à utiliser un référentiel spatial mobile lié à Γ et dans lequel la trajectoire fermée Γ est transformée en un point critique. Les théorèmes classiques de la théorie de la stabilité permettent alors d'obtenir la stabilité asymptotique en disposant des termes non linéaires.

Si les exposants caractéristiques de (L) étaient à partie réelle positive, ou nuls avec une solution séculaire au plus, le théorème de raccord serait encore valable en remplaçant le qualificatif stable par instable.

2. La plupart des équations différentielles linéaires à valeurs propres de la Physique mathématique sont, non pas des équations à coefficients périodiques, mais des équations à coefficients analytiques du type de Fuchs. On peut montrer qu'il y a, du point de vue de la recherche des valeurs propres, équivalence entre un système de Fuchs à variable complexe et un système réel à coefficients périodiques convenablement choisi (d'un type particularisé et d'ordre double); cette équivalence fait correspondre les solutions périodiques de l'un aux solutions uniformes de l'autre, et la condition de périodicité qui engendre pour l'un les valeurs propres à une condition d'uniformité pour l'autre (cette condition d'uniformité n'est pas strictement équivalente aux conditions de régularité habituellement admises pour les équations du type de Fuchs, mais elle n'en est pas loin, et en recouvre les résultats).

Le principe de cette équivalence est d'ailleurs bien connu et exploité; il ne s'agit que de le préciser dans les formes qui viennent d'être énoncées.

Ces résultats suggèrent une interprétation physique de caractère général. On pourrait considérer les systèmes linéaires à valeurs propres de la Physique mathématique (ou tout au moins certaines d'entre elles, dont les équations différentielles que fournit la Mécanique ondulatoire) comme des équations « tangentes » à des équations non linéaires à cycles-limites. Dans cette interprétation, les équations à cycles-limites représenteraient le mouvement complet du système physique, à savoir son état stationnaire figuré par le cycle-limite, et le régime transitoire qui y mène quand ce cycle-limite est stable. Au contraire les équations linéaires représenteraient pour l'essentiel l'état stationnaire quantifié; mais, étant donné leur caractère d'équations aux variations, elles traduiraient en outre, au moins dans

une certaine mesure pour la stabilité, les mouvements au voisinage de l'état stationnaire, et à ce titre les solutions accompagnatrices des fonctions propres pourraient donner une idée de l'amorce ou de la fin du régime transitoire. On voit que, dans cette optique, les équations non linéaires s'induiraient des équations linéaires, non par l'addition d'un terme correctif, mais par un processus plus complexe.

Une telle interprétation suscite, cela va sans dire, un certain nombre de questions qui seront abordées dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) J. Andrade e Silva, F. Fer, P. Leruste et G. Lochak, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305, 2482 et 2662; *Cahiers de Physique*, 15, 1961, p. 210 et 16, 1962, p. 1.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la composition des impulsions relativistes dans les modèles composés.* Note (*) de M. **Henri Bacry**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. On croit généralement qu'un système composé de deux particules de même masse M et d'impulsions relativistes $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$, a pour impulsion totale

$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2. \tag{1}$$

Nous nous proposons dans cette Note de donner la relation exacte liant $\vec{p}$, $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$, relation qui est d'autant plus différente de (1) que la perte de masse due à l'attraction est plus grande; ceci est justement le cas dans les « modèles composés » (où par exemple deux nucléons s'unissent pour former un méson π, perte de masse de l'ordre de 93 %).

2. Le fait que la relation (1) est fausse peut être prouvé par l'argument qualitatif suivant dû à M. Jacques Mandelbrojt. Désignons par μ la masse de l'ensemble ($\mu < 2\,M$) et plaçons-nous à la limite non relativiste où la vitesse de l'ensemble $\vec{v} \simeq \vec{p}/\mu$ est faible; $\vec{v}$ est alors égal à la moyenne des vitesses des particules composantes $\vec{v} = 1/2\,(\vec{v}_1 + \vec{v}_2)$. Si la relation (1) était vraie, on aurait *en même temps* $\vec{v} = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)\,(1/\mu)$. Ces deux relations ne sont compatibles que si $\mu = 2\,M$ c'est-à-dire si l'on a affaire à des particules libres (comme dans les diagrammes de Feynman par exemple).

3. Voyons maintenant quelle doit être la véritable relation entre les trois impulsions. Considérons pour cela le lagrangien total où x_1 et x_2 sont les quadripositions respectives des particules

$$L = \sqrt{\dot{x}_1^2} + M\sqrt{\dot{x}_2^2} + L_1, \tag{2}$$

où L est considéré comme la somme de trois termes : les deux premiers concernent les lagrangiens libres et le troisième correspond à l'interaction. Le point désigne la dérivation par rapport à un paramètre temporel quelconque. Posons

$$k_1 = \frac{M\dot{x}_1}{\sqrt{\dot{x}_1^2}}, \qquad k_2 = \frac{M\dot{x}_2}{\sqrt{\dot{x}_2^2}}. \tag{3}$$

Supposons qu'il y ait invariance par translation pour l'ensemble; on sera alors conduit à l'aide du théorème de Nœther à définir une énergie-impulsion totale p. Plaçons-nous dans le système au repos R où

$$p = (\mu, \vec{0})_R. \tag{4}$$

Pour des raisons de symétrie évidentes, on a

$$k_1 = (k^0, \vec{k})_R \quad \text{et} \quad k_2 = (k^0, -\vec{k})_R, \quad \text{avec} \quad k^0 = \sqrt{M^2 + \vec{k}^2}. \tag{5}$$

Effectuons maintenant la transformation de Lorentz (R → R′) qui fait passer de $p = (\mu, \vec{o})_B$ à $p = (p^0, \vec{p})_{R'}$.

Un calcul simple conduit aux résultats suivants :

(6) $$k_i = (p_i^0, \vec{p}_i)_{R'},$$

avec

(7) $$\vec{p}_1 = \left[\frac{k^0}{\mu} + \frac{\vec{k}.\vec{p}}{\mu(p^0+\mu)}\right]\vec{p} + \vec{k},$$

(8) $$\vec{p}_2 = \left[\frac{k^0}{\mu} - \frac{\vec{k}.\vec{p}}{\mu(p^0+\mu)}\right]\vec{p} - \vec{k},$$

ce qui conduit à considérer à la place de (1), la relation

(9) $$\vec{p} = \frac{\mu}{2k^0}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2),$$

et prouve que la relation (1) n'est vraie que dans le cas où $\mu = 2k^0$ (*cas de deux particules sans interaction*).

Les formules (7) et (8) nous paraissent essentielles dans le problème des modèles composés; l'erreur signalée plus haut méritait, semble-t-il, d'être relevée.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'intégration des équations de dispersion.* Note (*) de Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Lecomte.

A partir de la représentation classique de la dispersion, nous donnons un calcul mathématique rigoureux de l'intégrale du coefficient d'absorption, fournissant ainsi une relation entre absorption et dispersion, exacte quelles que soient l'intensité et la largeur de la bande considérée.

1. Relations de dispersion. — *a*. La théorie classique de l'oscillateur amorti nous conduit aux formules bien connues de la dispersion; l'indice de réfraction complexe, $N = n - j\varkappa$, peut se mettre, au voisinage d'une bande d'absorption, sous la forme

$$N^2 = n_0^2 + \frac{D}{1 - x^2 + j\Gamma x}, \tag{1}$$

x représente le nombre d'ondes réduit $x = \nu/\nu_0$, Γ une constante d'amortissement et D une constante sans dimension, dont nous verrons la signification plus loin. n_0 représente la contribution portée à l'indice par les bandes de plus haute fréquence ou encore, puisque nous nous limitons ici au cas d'une bande isolée, la valeur que prendrait l'indice, au point $x = 1$, en l'absence de la bande considérée. En séparant les parties réelle et imaginaire, l'équation (1) donne le système

$$n^2 - \varkappa^2 = n_0^2 + \frac{D(1 - x^2)}{(1 - x^2)^2 + \Gamma^2 x^2}, \tag{2}$$

$$2n\varkappa = \frac{\Gamma D x}{(1 - x^2)^2 + \Gamma^2 x^2}. \tag{3}$$

L'étude de ces formules a conduit, ces dernières années, à une application intéressante, qui consiste dans la détermination de l'intensité d'une bande à partir de la dispersion. L'intensité intégrée d'une bande se définit, en effet, par la relation

$$S = \int_0^\infty k\, d\nu, \qquad \text{où} \quad k = 4\pi\varkappa\nu. \tag{4}$$

En supposant la bande faible, c'est-à-dire $n \sim n_0$ et $\varkappa \neq 0$ seulement pour $\nu \sim \nu_0$, l'équation (3) s'intègre sans peine et l'on obtient

$$D = \frac{n_0 S}{\pi^2 \nu_0^2}. \tag{5}$$

Portant cette valeur de D dans l'équation (2) et supposant cette fois qu'on reste aux alentours de la bande, dans une région où $\varkappa$ peut être considéré comme nul, on obtient la relation simple

$$n^2 - n_0^2 = \frac{n_0 S}{\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)} \tag{6}$$

qui relie l'indice de réfraction à l'intensité et a été employée pour déterminer cette dernière [([1]), ([2])].

b. L'utilisation de la formule (6) donne lieu à une grave critique : pour certaines raisons, dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer ici, cette détermination indirecte de l'intensité ne peut s'effectuer en général que si la bande considérée est forte, cas précisément dans lequel nous n'avons plus aucune certitude qu'elle soit vérifiée. Il a été signalé toutefois, à la suite de calculs numériques systématiques portant sur les bandes du benzène, que le résultat précédent semblait toujours exact à 1 % près, quelle que soit l'intensité de la bande ([3]).

Nous avons donc repris le problème à partir des formules classiques de dispersion, en faisant effectuer tout d'abord, pour un grand nombre de valeurs de D et Γ, le calcul numérique ([4]) de l'intégrale S (4) et celui d'une intégrale S′ qui s'y rattache,

$$S' = \int_0^\infty nk\, d\nu. \tag{7}$$

Les nombres obtenus ont confirmé que l'expression (5) se montrait exacte, même pour des bandes très fortes. Ce résultat, trop général pour être fortuit, nous a conduite à reprendre, sur des bases mathématiques rigoureuses, l'intégration des équations de dispersion et *nous avons pu montrer que les résultats énoncés plus haut étaient toujours exacts quelles que soient l'intensité et la largeur de la bande.*

2. Intégration des équations de dispersion. — La méthode générale est celle du calcul d'une intégrale définie pour une fonction d'une variable complexe.

a. Calcul de S′. — En posant $I = \int_0^\infty 2n\varkappa x\, dx$, on a $S' = 2\pi\nu_0^2 I$.

L'équation (3), dérivée de (1), nous fournit une expression analytique de la fonction $2n\varkappa$. Considérant x comme une variable complexe, nous prenons un parcours d'intégration comprenant l'axe Ox et le demi-cercle de centre O et de rayon infini au-dessus de Ox. Le domaine ainsi délimité comprend deux pôles pour lesquels nous calculons les résidus correspondants. L'intégrale, le long du grand cercle, tend vers zéro quand son rayon tend vers l'infini. On obtient finalement ([5])

$$I = \frac{\pi D}{2}, \qquad \text{d'où} \qquad S' = \pi^2 \nu_0^2 D. \tag{8}$$

Ce calcul n'a introduit aucune hypothèse relative aux valeurs de D et Γ et le résultat précédent est donc toujours valable.

b. Calcul de S. — Des relations (2) et (3) il est facile de tirer les valeurs algébriques respectives de n et $\varkappa$. Nous pourrions donc, suivant la méthode précédente, essayer de déterminer directement l'intégrale $\int \varkappa x\, dx$. La fonction $\varkappa x$ présente, malheureusement, dans le plan complexe, cinq points

de branchement et quatre points singuliers, ce qui rend difficile le choix du contour d'intégration. Aussi avons-nous effectué le calcul d'une autre manière en repartant de l'expression (1) et de la définition de l'indice complexe $N - n_0$.

Nous calculons directement l'intégrale portant sur $N - n_0$ et séparons ensuite les parties réelle et imaginaire. D'après l'expression (1), la fonction N présente deux points de branchement et deux points singuliers, tous situés au-dessus de l'axe Ox. Nous choisissons, pour les éviter, un chemin d'intégration comprenant l'axe Ox et un demi-cercle de centre O et de rayon infini au-dessous de Ox. Nous avons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (N - n_0)\, x\, dx + \int_C (N - n_0)\, x\, dx = 0.$$

La première intégrale est égale à $-j\int_{-\infty}^{+\infty} \varkappa x\, dx$. Quant à l'intégrale le long du demi-cercle, elle se calcule aisément en remarquant que le module de x y est très grand et qu'on peut alors développer N^2/n_0^2, donc N/n_0 en une série convergente. L'intégrale correspondante tend vers la valeur $j\,(\pi D/2n_0)$ et nous obtenons finalement

$$(9) \qquad \int_0^{\infty} \varkappa x\, dx = \frac{\pi D}{4 n_0} \quad \text{et} \quad S = \frac{\pi^2 \nu_0^2 D}{n_0}.$$

Remarque. — *La comparaison des expressions* (8) *et* (9) *nous montre que la valeur moyenne de n, définie comme le rapport des intégrales* S′ *et* S, *est toujours égale à* n_0.

Revenons à la relation (9); ce résultat est celui que nous avions obtenu précédemment dans le cas des bandes faibles. *Donc la constante* D *des équations de dispersion a toujours la valeur* $D = n_0 S/\pi^2\nu_0^2$, *où* S *représente l'intensité intégrée de la bande, quelles que soient les valeurs de l'intensité et de la largeur de la bande.*

Ce résultat qui n'avait pas encore été démontré rigoureusement, à notre connaissance, établit les déterminations indirectes d'intensité sur des bases solides, la précision du résultat obtenu ne dépendant, en fin de compte, que de la précision avec laquelle les équations (2) et (3) représentent les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. E. Kagarise, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1258.

(2) J. Vincent-Geisse et J. A. Ladd, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 627.

(3) P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 894.

(4) Les calculs ont été effectués à l'O. N. E. R. A. sur un calculateur I. B. M.

(5) Un calcul plus détaillé de cette intégrale et de la suivante ainsi que d'autres résultats paraîtront dans un article ultérieur dans le *Journal de Physique et le Radium*.

THERMODYNAMIQUE. — *Variation d'une température de transformation des cristaux de nitrate de cobalt, au cours de cycles thermiques à basse température dans l'éther sulfurique.* Note (*) de M[lle] **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Au cours de cycles thermiques à basse température, effectués sur des cristaux de nitrate de cobalt dans l'éther sulfurique, on observe à — 21°C au réchauffement, l'anomalie thermique qui se produit normalement à partir de — 34°C. Si un deuxième cycle a lieu après évaporation de l'éther, cette même anomalie commence à — 26°C et pour le cycle thermique suivant, elle a lieu normalement à partir de — 34°C. Le séjour des cristaux dans l'éther, à la température ordinaire ne provoque aucune de ces variations de température.

Les cristaux de nitrate de cobalt présentent, à basse température, un certain nombre d'anomalies thermiques [(1), (2)]. Au cours d'un premier cycle thermique effectué de + 25 à — 170°C, on note, au refroidissement, un dégagement de chaleur accompagné d'une contraction débutant à — 75°C et au réchauffement, deux anomalies caractérisées par des absorptions de chaleur et augmentations de volume : une anomalie notée (*a*) de — 34 à — 31°C et une anomalie notée (*b*) de + 18 à + 20°C.

Les dégagements et absorptions de chaleur sont repérés par analyse thermique. Les variations de volume sont mesurées dans un dilatomètre à tige, à l'aide d'un liquide à point de congélation suffisamment bas et dans lequel les cristaux de nitrate de cobalt ne sont pas solubles. Le toluène, l'éther de pétrole et l'éther sulfurique conviennent. L'étude suivante a été effectuée sur des cristaux de nitrate de cobalt (qualité « pour analyse »), provenant de deux fournisseurs différents.

Dans le cas du toluène et de l'éther de pétrole, la nature du liquide ne perturbe pas de façon importante l'allure des courbes d'analyse thermique. Par contre, l'immersion des cristaux dans l'éther sulfurique pendant les cycles thermiques s'accompagne d'une modification de l'anomalie (*a*).

Premier cycle thermique dans l'éther sulfurique. — Il ne se produit aucune modification sensible des conditions de dégagement de chaleur ou de contraction au refroidissement. Au réchauffement, on observe les changements suivants :

1° L'anomalie (*a*) qui se produit normalement de — 34 à — 31°C, ne débute ici qu'à — 21°C.

2° On observe alors une stabilisation de la température du sel pendant l'absorption de chaleur et même parfois une légère diminution de cette température (quelques dixièmes de degrés).

3° L'augmentation de volume des cristaux est du même ordre de grandeur, à — 21°C dans l'éther sulfurique et à — 34°C dans le toluène ou l'éther de pétrole.

4° L'anomalie (*b*) reste inchangée.

Il semble qu'on soit donc en présence d'une simple variation de la température d'une même transformation.

Cycles thermiques successifs, dans l'éther sulfurique. — L'anomalie (*a*) se produit encore à — 21°C dans les mêmes conditions qu'au cours du premier cycle.

Cycles thermiques successifs, hors de l'éther sulfurique. — Les cristaux, après le premier cycle thermique dans l'éther sulfurique, sont étudiés par analyse thermique après avoir laissé évaporer le liquide.

a. Ils ne sont immergés dans aucun autre liquide. On constate, au cours du deuxième cycle thermique, un refroidissement normal, mais au réchauffement, l'anomalie (*a*) débute à — 26°C et pendant la plus grande partie de l'absorption de chaleur la température du sel est stable à — 24°C.

La variation de température constatée pour cette anomalie entre le premier et le deuxième cycle est indépendante du temps écoulé entre ces deux cycles (de 24 h à 3 mois). Elle ne semble pas davantage affectée par une modification de l'état d'hydratation des cristaux entre les deux cycles.

b. Cette variation de température est toutefois différente si le deuxième cycle est effectué avec les cristaux de nitrate de cobalt immergés dans le toluène ou l'éther de pétrole. La température de l'anomalie (*a*) se rapproche alors de la normale.

Si l'on effectue un troisième cycle thermique, l'anomalie (*a*) se retrouve normalement à — 34°C.

Action de l'éther sulfurique à la température ordinaire. — Si on laisse des cristaux de nitrate de cobalt au contact d'éther sulfurique, à la température ordinaire, pendant plusieurs jours et si on laisse évaporer le liquide avant le premier cycle thermique, on n'observe aucune des modifications signalées ci-dessus.

Les phénomènes décrits ne proviennent donc pas seulement de l'immersion des cristaux de nitrate de cobalt dans l'éther, mais du fait que ces cristaux subissent dans l'éther, des cycles thermiques à basse température.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) P. Pouillen et J. Jaffray, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3129.

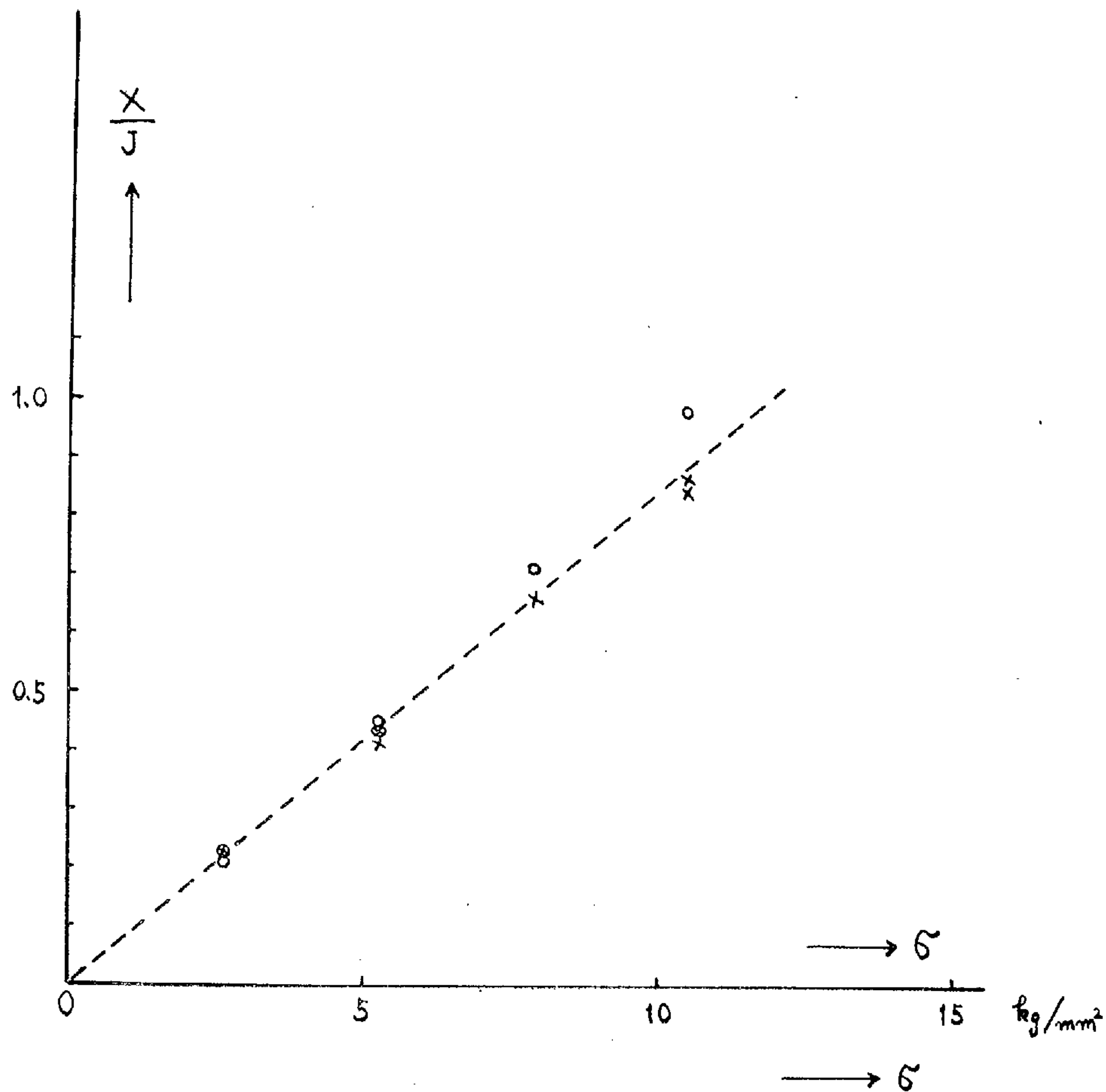
(2) P. Pouillen et J. Saurel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 61.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MAGNÉTISME. — *Augmentation d'aimantation produite par le changement de tension dans l'alliage* Fe-Ni. Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, la variation irréversible de l'aimantation due au changement de tension, sur la courbe de première aimantation, est proportionnelle à la valeur de l'aimantation et à l'amplitude de la variation de tension au-dessous de 90 % de nickel et ce phénomène est associé à la magnétostriction.

Nous avons montré dans des Notes antérieures [1] que, lorsqu'un fil de matériau ferromagnétique initialement désaimanté à la température T_a est soumis à un champ magnétique faible maintenu désormais constant puis subit une variation de température de T_a à T_b, on observe une évolution d'aimantation qui est proportionnelle à la valeur de l'aimantation et à l'amplitude de la variation de température, qu'il s'agisse



→ σ

Fig. 1. — Permalloy à 89,91 % de nickel.
× pour l'augmentation de tension;
○ pour la diminution de tension.

d'un échauffement ou d'un refroidissement, si les corrections du changement de la courbe de l'aimantation dû à un échauffement ou à un refroidissement sont faites. On observe aussi exactement le même effet, quand on remplace le changement de température par un changement de tension, c'est-à-dire qu'on obtient la formule suivante [2] :

$$X_\sigma(\sigma_a \sigma_b) = X_\sigma(\sigma_b \sigma_a) = k_\sigma J \sigma, \tag{1}$$

où l'on désigne par $X_\sigma(\sigma_a \sigma_b)$ la valeur de l'augmentation d'aimantation due à la variation de tension de σ_a à σ_b, par $X_\sigma(\sigma_b \sigma_a)$ celle de tension

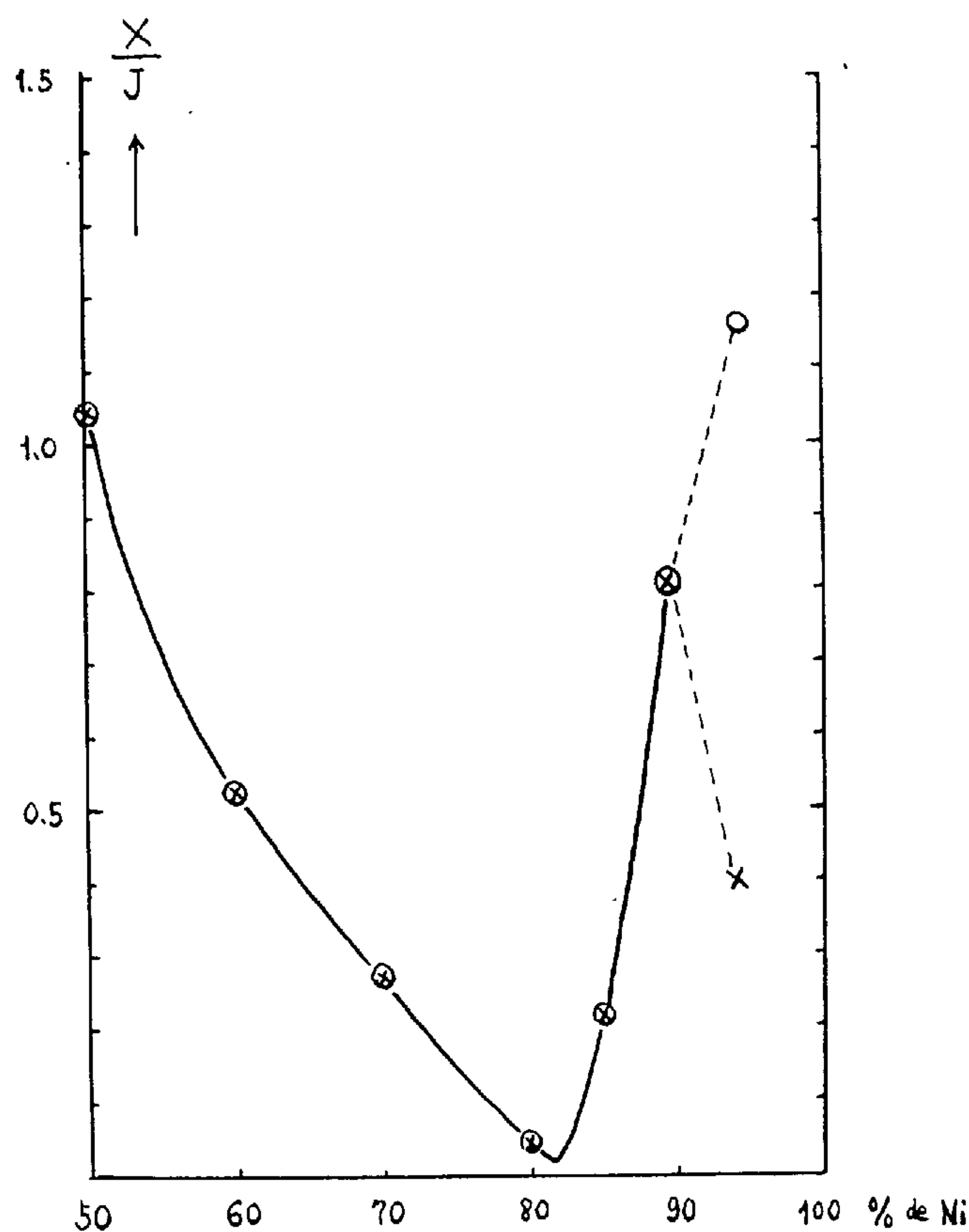


Fig. 2.
× pour l'augmentation de tension;
○ pour la diminution de tension.

de σ_b à σ_a, par J la valeur de l'aimantation, par σ la différence entre les deux tensions σ_a et σ_b et par k_σ une constante. En remplaçant la température T des notations des Notes antérieures [1] par la tension σ, nous pouvons représenter $X_\sigma(\sigma_a \sigma_b)$ et $X_\sigma(\sigma_b \sigma_a)$ par les formules suivantes :

$$X_\sigma(\sigma_a \sigma_b) = J(\underline{\sigma_a} \sigma_b) - J(\underline{\sigma_a \sigma_b}), \tag{2}$$

$$X_\sigma(\sigma_b \sigma_a) = J(\underline{\sigma_b} \sigma_a) - J(\underline{\sigma_b \sigma_a}). \tag{3}$$

Nous avons étudié ce phénomène causé par un changement de tension sur différents échantillons d'alliages Fe-Ni, dont la composition de nickel varie de 50 à 94 % et qui sont tréfilés dans les mêmes conditions ([3]). D'après ces expériences on a constaté la validité de la formule (1) pour tous les échantillons au-dessous de 90 % de nickel. La figure 1 donne un exemple des résultats concernant la relation entre X_σ et σ, d'où l'on peut déterminer la valeur X_σ/J correspondant à $\sigma = 10\ \text{kg/mm}^2$, par exemple.

Sur la figure 2 sont portées les valeurs X_σ/J correspondant à $\sigma = 10\ \text{kg/mm}^2$ de chaque échantillon en fonction du pourcentage de nickel. Comme la magnétostriction de cette série d'alliages change le signe à 81 % de nickel ([4]), on peut en conclure que cet effet X_σ dépend de la magnétostriction. Un mémoire détaillé sur l'anomalie au-dessus de 90 % de nickel paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313 et 251, 1960, p. 662.

([2]) *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1212.

([3]) Les échantillons nous ont été fournis par la Compagnie Sumitomo Metal Industries, Osaka, Japon.

([4]) F. Lichtenberger, *Ann. Phys. Lpz.*, 10, 1932, p. 45.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place Doyen Gosse, Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Émission du jet d'un « chalumeau à plasma » au voisinage de la fréquence plasma (infrarouge lointain).* Note (*) de MM. **François Cabannes, Joseph Chapelle, Armand Hadni** et **Guy Rollet**, présenté par M. Gustave Ribaud.

Au voisinage de la fréquence plasma, l'émission du jet subit une variation brutale en fonction de la fréquence par suite d'une variation rapide de l'indice de réfraction à cette fréquence. En détectant expérimentalement cette variation on peut déterminer les principaux paramètres du plasma.

On considère un plasma, limité par deux plans parallèles, homogène, de température T et d'épaisseur *d*. On suppose l'équilibre thermique établi et l'on se propose de calculer la luminance spectrale B (ω, T) dans une direction perpendiculaire au plan du plasma

$$B(\omega, T) = B^0(\omega, T)\, A(\omega).$$

$B_0(\omega, T)$, luminance du corps noir et $A(\omega) = [1 - |R|][1 - e^{-(2\omega\chi d/c)}]$.

Le plasma est caractérisé par son indice complexe $\eta = \eta_r - j\chi$, $|R| = \eta_r^2 + \chi^2 + 1 - 2\,\eta_r / \eta_r^2 + \chi^2 + 1 + 2\,\eta_r$ étant le module du facteur de réflexion complexe.

Lorsque ω est supérieur à la fréquence plasma ω_p et à la fréquence ν_c de collision :

$$1 - |R| \# 1 \qquad \text{et} \qquad A(\omega) = \left[1 - e^{-\frac{2\omega\chi d}{c}}\right].$$

Ce résultat a été vérifié expérimentalement pour les longueurs d'onde comprises entre 15 et 37 μ ([1]).

Lorsque $\omega \# \omega_p$ les valeurs approchées de $|R|$ et χ ne sont plus valables. Nous les avions calculées numériquement en fonction de ω pour diverses valeurs du paramètre ν_c/ω_p, qui, dans le cas du « chalumeau à plasma », est compris entre 0,02 et 0,1 :

	$\frac{\nu_c}{\omega_p} = 0.$		$\frac{\nu_c}{\omega_p} = 0{,}05.$		$\frac{\nu_c}{\omega_p} = 0{,}1.$	
ω	$1-\|R\|$.	χ.	$1-\|R\|$.	χ.	$1-\|R\|$.	χ.
$0{,}95\,\omega_p$	0	$3{,}16.10^{-1}$	0,287	$3{,}37.10^{-1}$	0,455	0,349
$1{,}05\,\omega_p$	0,7	0	0,725	$6{,}82.10^{-2}$	0,753	0,125

Le terme $1 - |R|$ croît très vite lorsque ω/ω_p passe de 0,95 à 1,05 et d'autant plus que le rapport ν_c/ω_p est faible; de même, le terme χ décroît lorsque ω augmente, et d'autant plus vite qu'on se rapproche de la fréquence plasma.

Dans le cas du chalumeau à plasma, avec une épaisseur $d = 0{,}2$ cm, $1 - e^{-(2\omega\chi d/c)} \# 1$ pour $\omega < 1{,}2\,\omega_p$; donc au voisinage de la fréquence plasma $B(\omega, T) \# [1 - |R|]\, B_0(\omega, T)$.

La variation brutale de $1 - |R|$ au passage de la fréquence plasma entraîne une variation rapide de $B(\omega, T)$; cette propriété nous a permis de déterminer expérimentalement la fréquence plasma.

Résultats expérimentaux. — Nous avons utilisé un spectromètre à réseau travaillant dans un domaine de longueur d'onde compris entre 50 et 170 μ.

La luminance du jet d'un chalumeau à plasma a été comparée, pour deux régimes de fonctionnement (I = 260 et 150 A, avec un débit d'argon de 50 l/mn) à la luminance d'une source à vapeur de mercure (UA 2 de la General Electric Co).

Des impératifs d'encombrement nous ont obligé à adopter un dispositif optique ne permettant pas d'avoir autant d'énergie lumineuse que

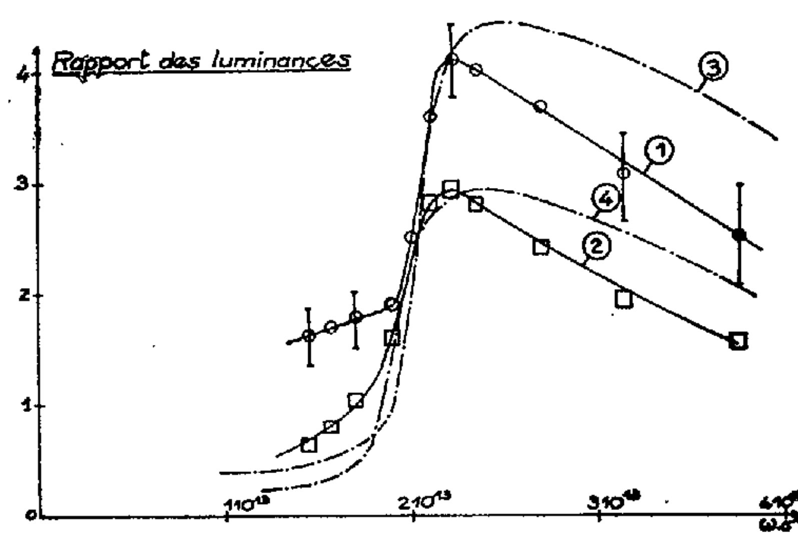


Fig. 1.

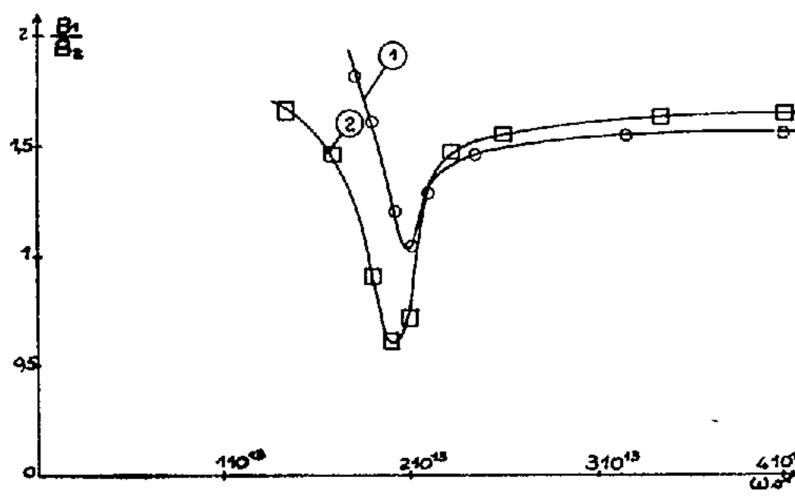


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes expérimentales : 1, B_1/B' pour I = 260 A; 2, B_2/B' pour I = 150 A; courbes théoriques : 3, B_1/B' pour $\omega_{p_1} = 2 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$ et $\nu_{c_1} = 7 \cdot 10^{11}\,s^{-1}$; 4, B_2/B' pour $\omega_{p_2} = 1{,}9 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$ et $\nu_{c_2} = 6{,}6 \cdot 10^{11}\,s^{-1}$.

Fig. 2. — 1, courbe expérimentale; 2, courbe théorique.

dans les conditions normales d'utilisation du spectromètre, d'où une moins grande précision des mesures (le domaine d'erreur est indiqué sur la figure). Les figures représentent les rapports théoriques et expérimentaux des luminances : du jet pour I = 260 A, $B_1(\omega, T_1)$; du jet pour I = 150 A, $B_2(\omega, T_2)$; de la source à vapeur de mercure $B'(\omega, T')$.

Pour une intensité I = 260 A, on observe une décroissance brutale de la luminance du jet au voisinage de $\omega_{p_1} = 2 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$ qui représente la fréquence angulaire plasma.

La courbe de luminance pour I = 150 A décroît à une fréquence légèrement plus basse $\omega_{p_2} = 1{,}9 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$, la densité électronique et la fréquence plasma dans ce dernier cas étant plus faible.

La connaissance de ω_p permet de déterminer la densité électronique η_e; à partir de η_e, on détermine T au moyen de l'équation de Saha. On peut calculer ν_c [2] (les collisions électrons-atomes neutres étant négligeables

dans les conditions d'ionisation obtenues dans le jet). On a déterminé par une autre méthode la densité électronique, en mesurant l'élargissement de la raie H_3 par effet Stark et l'on en a déduit de la même façon T.

I(A).	ω_p (s^{-1}).	n_e (cm^{-3}).	T(°K).	ν_c (s^{-1}).	n_e (cm^3) (Stark).	T(°K) (Stark).
260.........	2.10^{13}	$1,25.10^{17}$	13700	$8,5.10^{11}$	$1,6.10^{17}$	14500
150.........	$1,9.10^{13}$	$1,1.10^{17}$	13300	8.10^{11}	$1,11.10^{17}$	13300

Les variations du rapport B_1/B_2 des luminances du plasma pour $I = 260$ et 150 A montrent dans la partie BA la croissance brutale de B_1 au voisinage de la fréquence plasma ω_{p_1} et dans la partie CB la croissance de B_2 au voisinage de la fréquence plasma ω_{p_2}.

Nous pouvons comparer sur les figures les courbes expérimentales et les courbes théoriques. Nous connaissons mal les variations en fonction de ω de la luminance de la source à vapeur de mercure, haute pression; théoriquement, on devrait admettre qu'elle rayonne dans ce domaine de fréquence comme $B'(\omega, T') \propto \omega_2$ (plasma tel que $\nu_c/\omega \gg 1$), ce que nous avons fait, bien que des mesures expérimentales récentes aient montré que cette variation n'est pas aussi rapide ([3]). Nous adoptons pour d, épaisseur de plasma, une valeur moyenne de 0,17 cm. Nous avons tracé les courbes B_1/B', B_2/B' et B_1/B_2 en choisissant la meilleure valeur du paramètre $\nu_c/\omega_p = 0{,}035$, correspondant à des valeurs de $\nu_{c_1} = 7.10^{11}\ s^{-1}$ pour $I = 260$ A et $\nu_{c_2} = 6{,}6.10^{11}\ s^{-1}$ pour $I = 150$ A, du même ordre de grandeur que celles calculées dans le tableau ci-dessus. Les courbes théoriques et expérimentales diffèrent pour les fréquences inférieures à la fréquence plasma, l'émission du plasma étant augmentée par l'émission des zones froides périphériques du jet.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) J. CHAPELLE, F. CABANNES, A. SY et CH. CABANNES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1318.

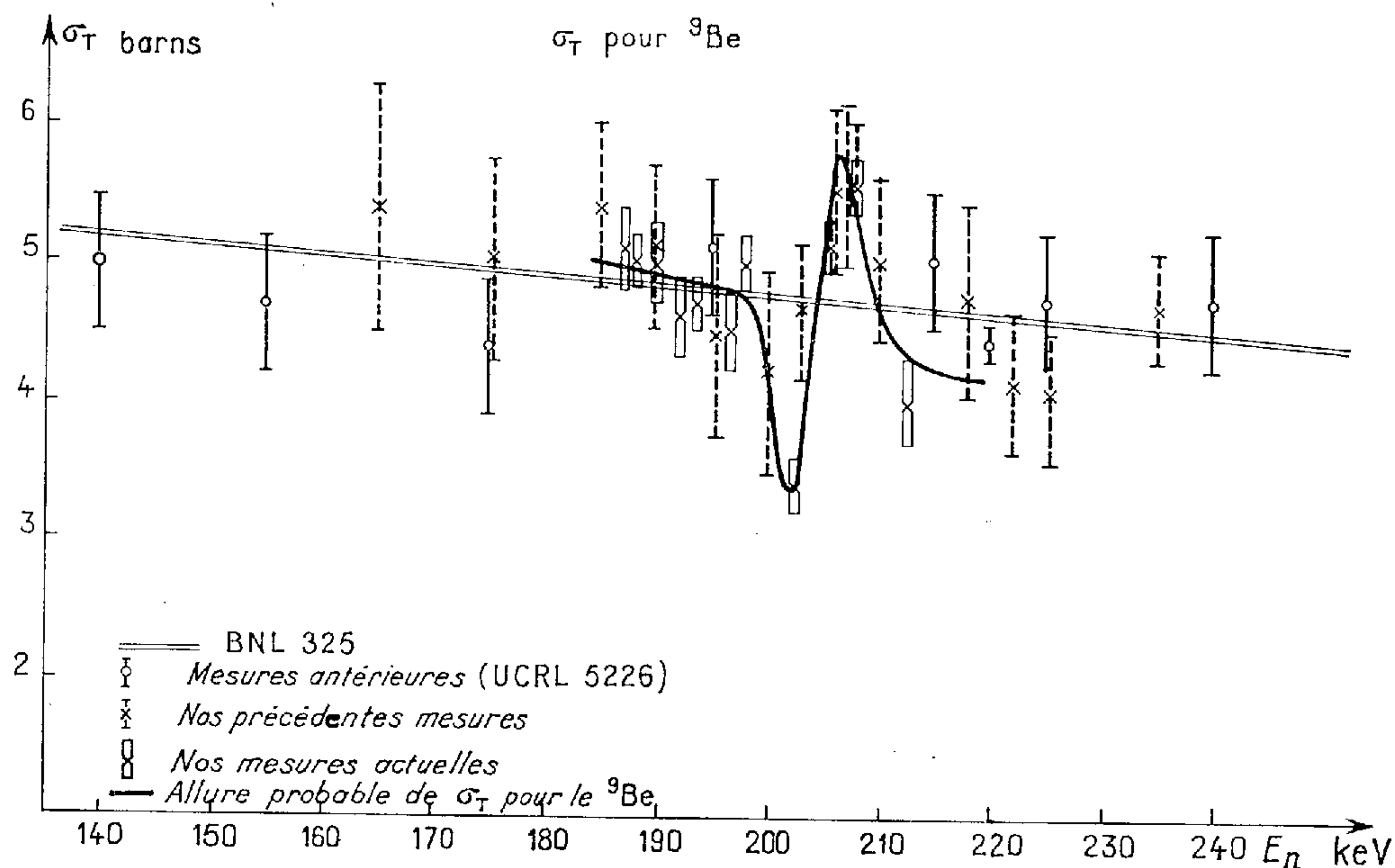
([2]) J. L. DELCROIX, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959.

([3]) A. HADNI, *Publication du G. A. M. S.*, 1961 (sous presse).

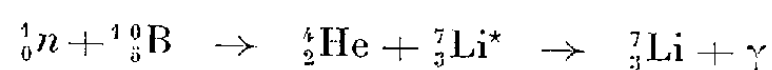
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace neutronique du béryllium au voisinage de* 200 keV. Note (*) de MM. **André Perrin**, **Georges Surget**, **Claude Thibault** et Mme **Françoise Verrière**, présentée par M. Francis Perrin.

Un appareillage de temps de vol, associé à un Van de Graaff de 2 MeV et permettant la séparation aisée des neutrons directs et du bruit de fond, est utilisé pour la mesure des sections efficaces totales. La section efficace du béryllium présente, pour une énergie de 207 keV une résonance vraisemblablement due à des neutrons *s*.

Dispositif expérimental. — Les neutrons de la réaction T $(p, n)^3$He sont produits en bouffées par découpage, après accélération, du faisceau de protons qui tombe ainsi sur la cible avec une période de récurrence de 250 ns. Une bouffée sur deux est associée à un signal de chronométrage qui « arrête » le convertisseur temps-amplitude s'il a été déclenché précédemment par la détection d'un neutron. L'impulsion de sortie, dont l'amplitude est proportionnelle à l'intervalle de temps mesuré, est analysée par un sélecteur d'amplitude à multiples canaux.



Le détecteur qui met en œuvre la réaction



$$ {}^1_0n + {}^{10}_5\text{B} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^7_3\text{Li}^* \rightarrow {}^7_3\text{Li} + \gamma $$

est constitué par un cylindre de ^{10}B et par deux cristaux d'iodure de sodium détectant les γ produits, vus par deux photomultiplicateurs réglés au même gain, dont les sorties sont ajustées de façon à compenser les différences de retard des deux voies.

Section efficace du béryllium. — La section efficace totale du béryllium, déterminée par la mesure du coefficient de transmission d'un échantillon cylindrique, présente au voisinage d'une énergie incidente de 207 keV dans le système du laboratoire, une variation dont la forme représentée sur la figure suggère une résonance pour des neutrons *s*. L'amplitude expérimentale de cette résonance est de 2,3 barns, alors que la formule de Breit-Wigner,

$$\sigma_m = \frac{2\pi}{k^2}\,\frac{2J+1}{2I+1}$$

dans laquelle k est le nombre d'onde du neutron incident, I le moment angulaire du noyau bombardé, et J le moment angulaire du noyau composé, prévoit pour le ^{9}Be, pour lequel $I = 3/2$ et pour des neutrons de 207 keV, une amplitude $\sigma_m = 5{,}23$ barns pour $J = 1$.

Ce désaccord s'explique peut-être par la largeur naturelle de cette résonance, plus fine que notre résolution, qui est de 10 à 15 keV.

Le fait qu'une série de mesures, au cours de laquelle la résolution était de 20 à 25 keV ait donné une amplitude de 1,95 barns vient à l'appui de cette hypothèse.

Conclusion. — La précision de nos mesures permet de mettre nettement en évidence une singularité à 207 keV dans la section totale du béryllium, pour les neutrons, mais notre résolution actuelle ne permet pas de conclure avec certitude à une résonance produite par des neutrons *s*.

(*) Séance du 25 juin 1962.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Observation de la polarisation du faisceau de deutons polarisés du cyclotron de Saclay.* Note (*) de MM. **René Beurtey, Pierre Darriulat, Robert Maillard, André Papineau** et **Jacques Thirion**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont produit un faisceau de deutons polarisés dont l'intensité sur la cible était de 2.10^8/s et l'énergie de 22 MeV. Les asymétries mesurées dans $^{12}C(d, p)\,^{13}C$ mettent en évidence la polarisation vectorielle du faisceau.

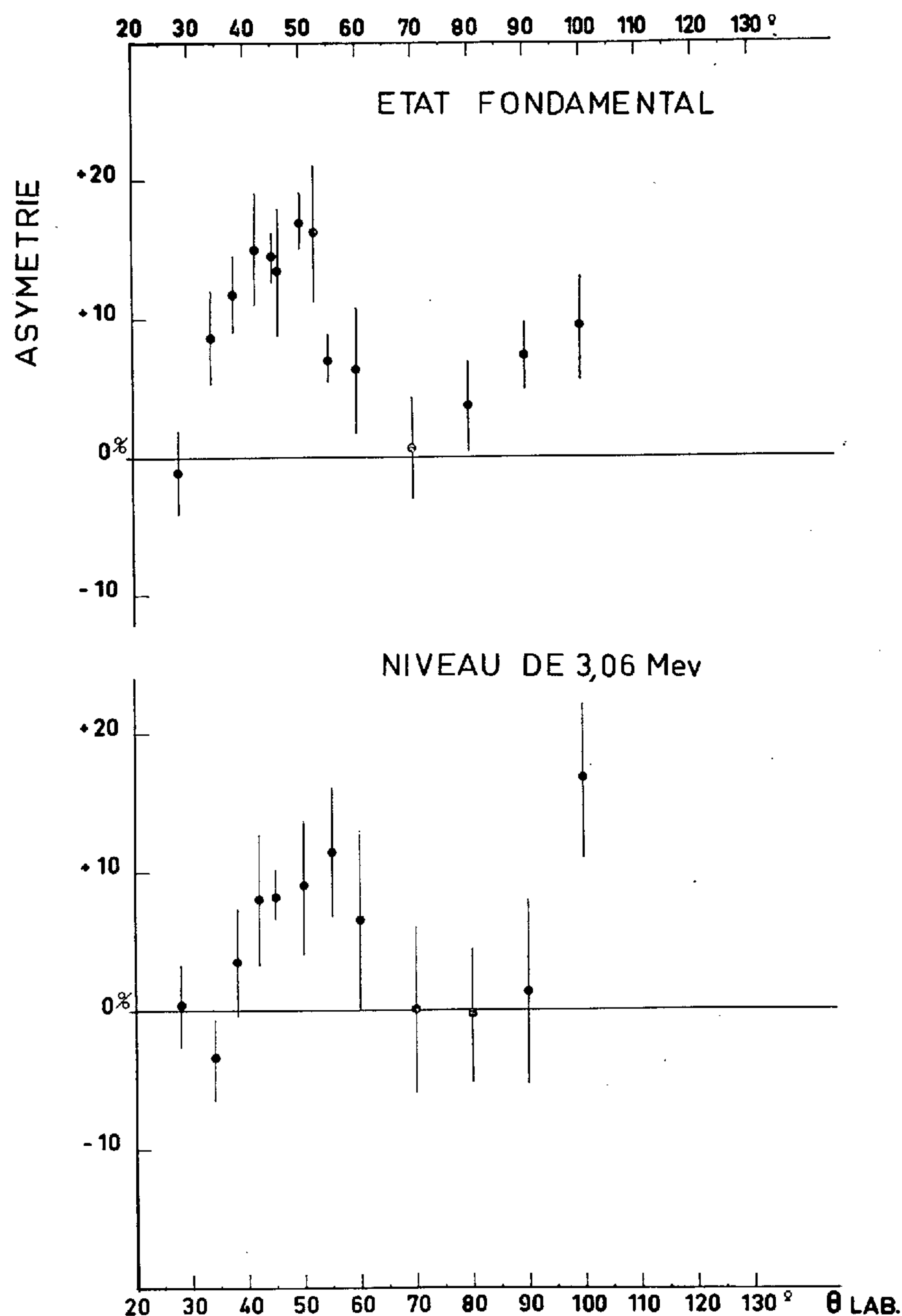
1. *Source de deutons polarisés.* — Cette source a permis d'extraire du cyclotron un faisceau qui, focalisé sur une dimension 4×6 mm possède les caractéristiques suivantes : énergie, 22 MeV; intensité, 2.10^8/s; polarisation vectorielle de 26 %.

La source, décrite précédemment ([1]), produit un jet d'atomes où les noyaux sont polarisés. La polarisation est obtenue par une sélection des atomes selon leur spin électronique suivie d'une transition haute fréquence. Cette transition, proposée par MM. Abragam et Winter ([2]), opère en passage adiabatique un transfert presque complet d'un état à un autre. L'efficacité de ce processus dépend des cas. Elle a été mesurée voisine de 100 % pour des atomes d'hydrogène ($m_P = -1$, $F = 1/2 \to m_P = +1$, $F = 0$). Pour les atomes de deutérium, la transition $m_D = 0$, $F = 3/2 \to m_D = -1$, $F = 1/2$ a été réalisée à 80 %. La transition $m_D = -1$, $F = 3/2 \to m_D = 0$, $F = 1/2$ est possible tandis que $m = -1$, $F = 3/2 \to m_D = +1$, $F = 1/2$ est pratiquement irréalisable. Il résulte de ces considérations que le maximum théorique de la polarisation vectorielle est alors 1 pour des protons, 1/3 ou 2/3 pour les deutons selon qu'on opère une ou deux transitions. Dans notre cas actuel des deutons, la transition $m_D = 0$, $F = 3/2 \to m_D = -1$, $F = 1/2$ a été utilisée et il en résulte une polarisation vectorielle de l'ordre de 26 %. Cette valeur peut être augmentée, soit par une seconde transition sans perte d'intensité, soit par une seconde déflexion par un champ inhomogène avec perte d'intensité.

Le jet atomique est dirigé vers le centre du cyclotron, dans le plan médian et traverse une distance de l'ordre de 2,50 m. Il est alors ionisé par une source du type magnétron inversé ([3]) dont le rendement d'ionisation et surtout d'extraction est assez faible. L'efficacité de cette opération est sans doute perfectible. L'utilisation de deutérium a été choisie de façon à éviter les problèmes liés au vide résiduel. Dans le cas de protons, et du cyclotron de Saclay, il en serait résulté une polarisation très faible due à la contamination en eau et hydrocarbures.

2. *Observation de la polarisation par les asymétries droite-gauche dans la réaction* $^{12}C(d, p)\,^{13}C$. — Les mesures ont été effectuées à l'aide de

deux cristaux (NaI) avec photomultiplicateurs. Les cibles de carbone ont une épaisseur de 19 et 9 mg/cm². La dimension du faisceau est définie par une fente de 4 × 6 mm. Les mesures sont croisées, avec et sans pola-



Asymétries dans la réaction $^{12}C(d, p)\ ^{13}C$: valeurs des comptages gauche — droite/gauche + droite corrigés des effets géométriques. Les erreurs indiquées sont les erreurs statistiques.

risation, de façon à éliminer les facteurs géométriques. La figure montre les asymétries mesurées pour les deux groupes de protons correspondant au niveau fondamental et au premier niveau excité de ^{13}C. Les valeurs de ces asymétries sont proportionnelles (¹) au produit de la polarisation

vectorielle du deuton incident et de la polarisation qu'aurait le proton dans la réaction avec deuton non polarisé. Toutefois le facteur de proportionnalité n'est connu que dans le cas d'hypothèses simplificatrices grossières. La valeur de la polarisation du deuton ne peut donc être déduite. Toutefois, qualitativement, les observations montrent que l'ionisation puis l'accélération n'introduisent pas de dépolarisation appréciable. Pour pouvoir mesurer exactement la valeur de la polarisation, des expériences de double diffusion seront nécessaires ultérieurement ([5]).

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) R. BEURTEY, A. PAPINEAU et J. THIRION, *Nuovo Cimento*, 19, suppl. n° 2, 1961, p. 207.

([2]) A. ABRAGAM et J. M. WINTER, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 375.

([3]) D. GARRETA (sous presse).

([4]) L. J. B. GOLDFARB, *Proceedings Intern. Symposium Polarization Phenomena of Nucleons*, p. 402-408.

([5]) J. RAYNAL (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude des hypérons Σ^+ créés par collisions de mésons π^+ de* 1035 MeV *sur des protons*. Note (*) de M. **Pierre Granet**, présentée par M. Francis Perrin.

46 cas de création associée $\Sigma^+ K^+$ nous ont permis d'étudier le rapport d'embranchement des désintégrations de l'hypéron, sa distribution angulaire, sa durée de vie moyenne et les quantités $\alpha^0 \overline{P}$ et $\alpha^+ \overline{P}$ intervenant dans la désintégration du Σ^+.

Cette réaction a été étudiée dans la chambre à bulles à hydrogène de 35 cm du Laboratoire de Physique corpusculaire à haute énergie de Saclay, placée dans un champ magnétique de 14,6 kgauss et exposée, auprès de l'accélérateur *Saturne*, à un faisceau de pions positifs de 1035 MeV ± 3 % d'énergie cinétique [1].

L'analyse des clichés a été effectuée à l'aide des appareils de mesure du laboratoire et les calculs par l'ordinateur Mercury Ferranti de Saclay.

L'étude de 50 000 clichés stéréoscopiques a permis de retenir 46 événements du type cherché. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Le rapport d'embranchement des désintégrations

$$R = \frac{\Sigma^+ \to p + \pi^0}{\text{total } \Sigma^+} = 0,48 \pm 0,07$$

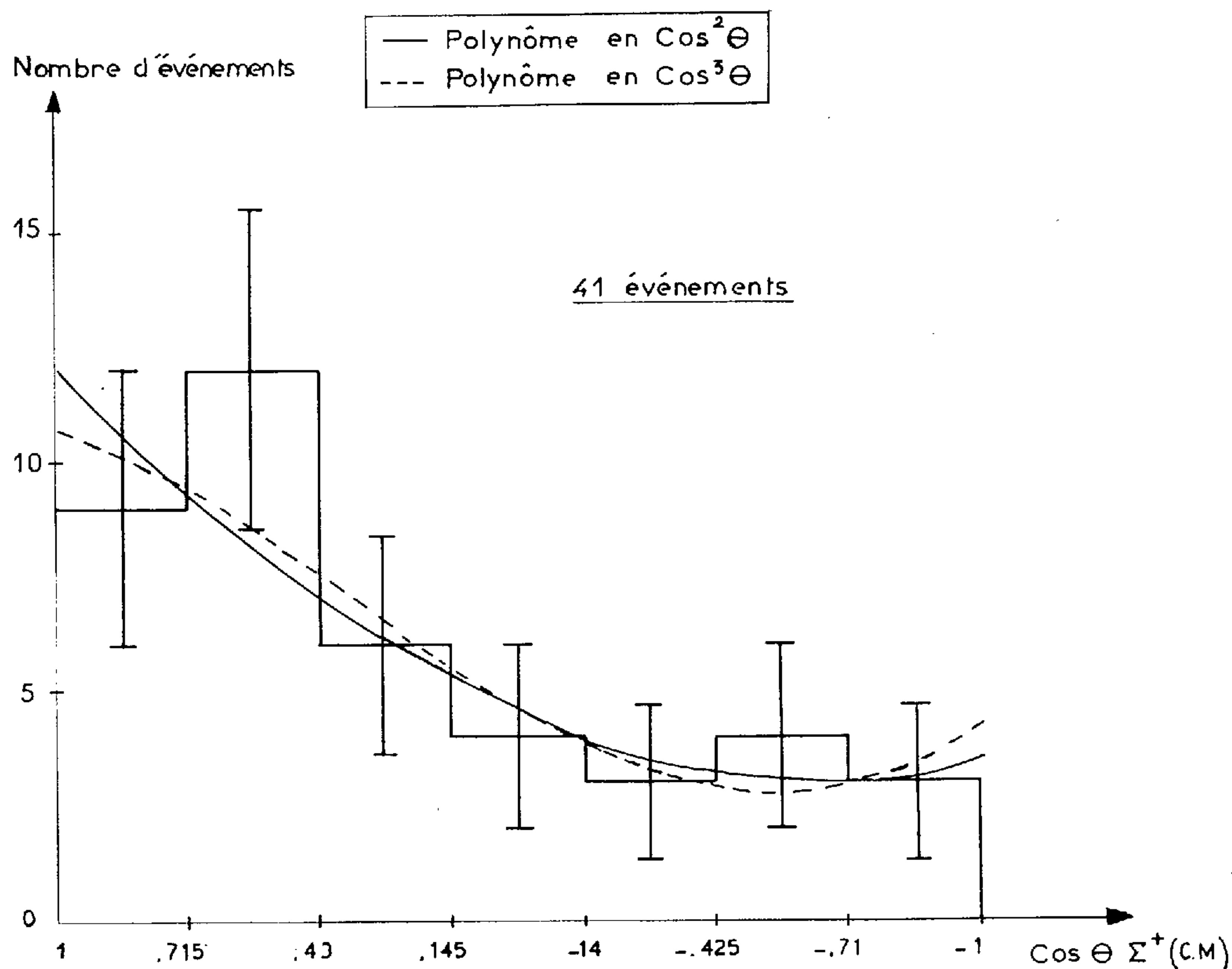


Fig. 1. — Distribution angulaire des Σ^+ dans le centre de masse du système.

est en bon accord avec la valeur 1/2 maintenant admise ([2]) et conduit à des taux de désintégration vérifiant la règle $| \Delta T | = 1/2$.

2° L'allure de la distribution angulaire des Σ^+ dans le centre de masse est semblable à celle rapportée par Baltay et al. ([3]) à 1110 MeV/c. L'ajustement de la distribution angulaire expérimentale (*fig.* 1) à des polynomes du type $\sum_{k=0}^{n} a_k \cos^k \theta$ montre que la contribution des ondes S, P et D est prédominante à cette énergie; en effet

$$a_0 = 4,55 \pm 1,18, \qquad a_1 = 4.34 \pm 1,66, \qquad a_2 = 3,16 \pm 2,90.$$

En comparant nos résultats avec ceux donnés par une expérience de Crawford et al. ([4]) sur des π^- de 1220 MeV/c, $\pi^- + p \to \Sigma^- + K^+$ et $\pi^- + p \to \Sigma^0 + K^0$, on n'observe pas de violation de l'hypothèse de l'indépendance de charge (*fig.* 2).

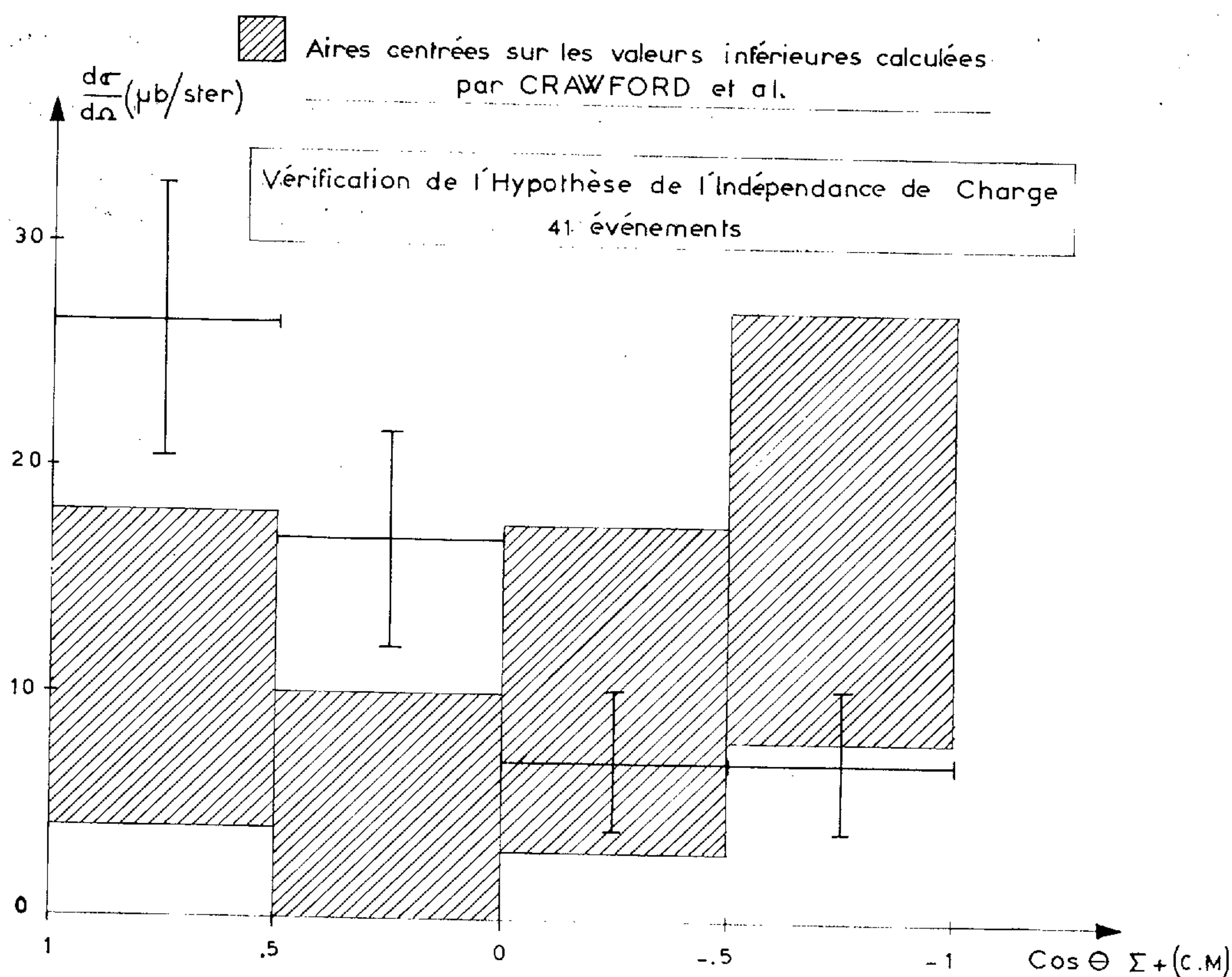


Fig. 2.

3° La durée de vie moyenne obtenue par la méthode de la vraisemblance maximale ne fait apparaître aucune différence suivant le mode de désintégration. Une coupure pratiquée à $0,3 . 10^{-10}$ s et des variations systématiques des impulsions des hypérons n'affectent pas grandement les résultats.

La valeur $\tau = 1,02\ (+0,19, -0,14) \cdot 10^{-10}$ s est parfaitement compatible avec la plupart des déterminations antérieures ([5]).

4° Les valeurs $\alpha^0 \overline{P} = 0,67\ (+0,33, -0,41)$ et $\alpha^+ \overline{P} = -0,41 \pm 0,44$ obtenues dans l'étude des asymétries haut-bas dans la désintégration de l'hypéron semblent mettre en évidence la non-conservation de la parité dans la désintégration suivant le mode protonique. Ces valeurs sont compatibles avec la règle $|\Delta T| = 1/2$ et sont en excellent accord avec les résultats de Cronin et al. ([6]).

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) G. VIALE, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1961.

(2) *Conférence sur les hautes énergies*, Kiev., 1959.

(3) C. BALTAY, H. COURANT, W. J. FICKINGER, E. C. FOWLER, H. L. KRAYBILL, J. SANDWEISS, J. R. SANFORD, D. L. STONEHILL et H. D. TAFT, *Rev. Mod. Phys.*, 33, 1961, p. 374.

(4) F. S. CRAWFORD, Jr., R. L. DOUGLASS, M. L. GOOD, G. R. KALBFLEISCH, M. L. STEVENSON et H. F. TICHO, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 394.

(5) L. W. ALVAREZ, H. BRADNER, P. FALK-VAIRANT, J. D. GOW, A. H. ROSENFELD, F. T. SOLMITZ et R. D. TRIPP, *Nuovo Cimento*, 10, 1957, p. 1026.

(6) J. W. CRONIN, B. CORK, L. KERTH, W. A. WENZEL et R. L. COOL, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 11.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire à haute énergie du C.E.N. de Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décontamination des combustibles irradiés par électrolyse en sel fondu.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fondanaiche** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Le problème de la décontamination des combustibles irradiés par électrolyse en sel fondu a été abordé au moyen des courbes de polarisation anodique et cathodique. La séparation de l'uranium et d'un métal noble (molybdène) donne lieu à de bons facteurs de décontamination.

A côté des méthodes maintenant classiques de décontamination des combustibles irradiés par voie humide, plusieurs procédés caractérisés par l'emploi de températures élevées sont à l'étude. En particulier, l'électroraffinage en sel fondu permet une décontamination des produits de fission nobles à l'anode, et des produits de fission très électropositifs à la cathode (par opposition aux phénomènes d'oxydation simple) [1].

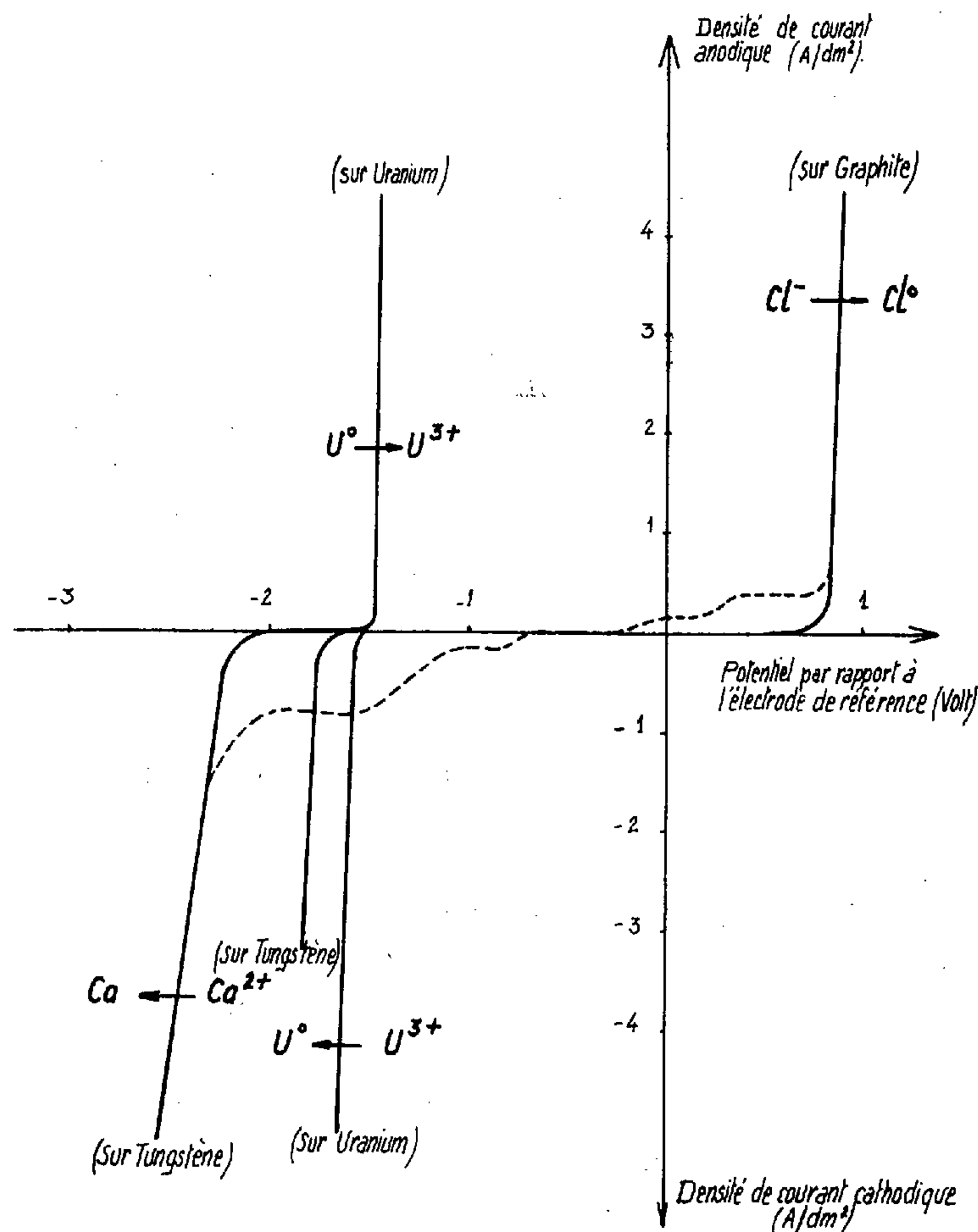
Ainsi le barreau d'uranium irradié constitue l'anode d'une cellule dont l'électrolyte est un sel d'uranium (UCl_3) dilué dans un solvant électrochimiquement inerte. Le dépôt sur la cathode s'effectuera de préférence à l'état fondu afin d'éviter le problème souvent délicat du lavage des dendrites. Corrélativement ce choix de « cathode liquide » implique l'emploi d'un solvant résistant aux températures élevées : le chlorure de calcium a l'avantage de bien convenir à ce sujet et de présenter une stabilité électrochimique suffisante; l'emploi de l'eutectique LiCl-KCl utilisé par M. Coriou pour la préparation d'uranium de très haute pureté ne convient pas ici. Dans ce dernier solvant M. Coriou a montré la quasi-réversibilité du système U^{3+}/U^0 et l'influence nocive de l'humidité sur le processus global de l'électroraffinage [2]; et l'application de ses résultats à l'échelle semi-industrielle s'est montrée satisfaisante [3].

Le comportement électrochimique des différents cations intervenant dans la composition d'un barreau irradié a été étudié au moyen des courbes de surtension. Les polarisations anodique et cathodique ont pu être mesurées grâce à l'électrode de référence mise au point par MM. Rey et Danner [4]. Afin de diminuer les variations de potentiels de jonction par corrosion de la gaine, l'électrode a été protégée au moyen d'une gaine de porcelaine alumineuse « Pythagoras » (le pont salin a été réalisé au moyen de sulfate de potassium).

Un montage classique à trois électrodes a permis l'étude de la dissolution et du dépôt de l'uranium dans le bain électrolytique $CaCl_2$-UCl_3. Le système U^{3+}/U^0 est « quasi réversible » comme le montrent les courbes de surtension $U^{3+} \rightarrow U^0$ et $U^0 \rightarrow U^{3+}$, ce qui permettra une grande efficacité dans l'électroraffinage de l'uranium tant par la pureté du dépôt obtenu à la cathode que par les rendements anodique et cathodique. Une légère

surtension est à noter lors du dépôt de l'uranium sur une cathode de tungstène, surtension qui s'annule en régime permanent.

L'établissement d'une courbe de surtension pose le problème de la vitesse de variation en tension. Pour le moment, nous avons utilisé une vitesse de variation continue de 500 mV/mn.



— Courbes de Polarisation Anodique et Cathodique —
(En pointillé : Cas où le bain électrolytique contient du fer.)

L'électroraffinage de l'uranium, produit commercialement par calciothermie du tétrafluorure a été réalisé dans le bain électrolytique $CaCl_2$-UCl_3 (20 % en poids de UCl_3) (sels préalablement desséchés) maintenu sous atmosphère d'argon dans un creuset de graphite. Le trichlorure d'uranium a été préparé par la méthode de l'hydrure; la température du bain est de 850-900°C. Une différence de potentiel relativement faible (inférieure à 1 V) permet d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 10 à 20 A/dm²; l'uranium est déposé sur une cathode de tungstène sous forme de dendrites et a subi une bonne purification (ultérieurement le dépôt sur la cathode sera obtenu à l'état fondu).

Ces résultats ont été appliqués à la séparation de l'uranium dans l'alliage uranium-molybdène (10 % de molybdène en poids). Les facteurs de décontamination obtenus sont supérieurs à 500. Au cours de l'électrolyse, le molyb-

dène reste adhérent sur l'anode au lieu de tomber au fond du creuset sous forme de boues anodiques; ainsi les ions U^{3+} formés à l'anode doivent diffuser à travers une couche renfermant le molybdène.

Dans une enceinte en acier inoxydable l'uranium obtenu contenait des impuretés de fer provenant de la corrosion, inconvénient qui a pu être supprimé par l'utilisation d'une enceinte en silice.

Les courbes de surtension obtenues avec l'électrode inerte ont été tracées dans le but de déterminer les potentiels de décomposition de quelques chlorures (*figure*); les valeurs obtenues sont tout à fait voisines de celles qu'il est possible de calculer à partir des énergies libres de formation : $CaCl_2$, 3 V; UCl_3, 2,2 V.

L'électrode de graphite utilisée à l'anode est assimilable à une électrode de référence : elle fonctionne comme une électrode au chlore. Mais si ce phénomène est valable en régime dynamique, il ne semble pas que cela puisse être exact sans passage de courant.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) L. W. NIEDRACH, *Progress in Nuclear Energy*, 3e série, 2, 1958, p. 396-411.
(2) G. BOISDE, G. CHAUVIN, H. CORIOU et J. HURE, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 54-71; 11e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Vienne, 1959.
(3) G. CHAUVIN, H. CORIOU, P. JABOT et A. LAROCHE, C. E. N. Saclay Rap. DM/955, 1961.
(4) G. DANNER et M. REY, 11e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Vienne, 1959.

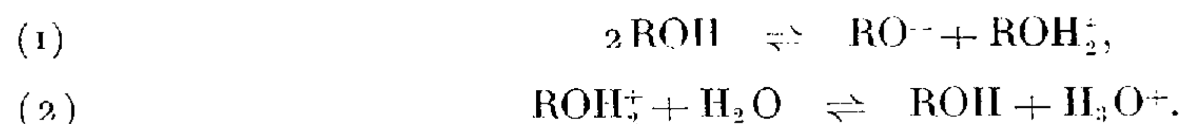
(*Département du Plutonium, C. E. A., Fontenay-aux-Roses et École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de l'eau à la conductibilité électrique des alcools purs.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

La mesure des conductibilités électriques minimales du méthanol et de l'éthanol désionisés nous a permis récemment de retrouver les valeurs de leur constante d'ionisation en admettant toutefois que la teneur en eau résiduelle, abaissée jusqu'à 500.10^{-6}, jouait alors un rôle pratiquement négligeable, ce qui est étayé expérimentalement par le fait que l'extrapolation des mesures de conductibilité, faites à teneur en eau décroissante, indique une conductibilité du liquide anhydre très peu différente de celles effectivement mesurées.

Par contre la présence d'eau dans les liquides de faible permittivité intervient d'une manière fondamentale, voire exclusive, dans leur mode de conduction sous champ faible [(1), (2)]. Nous avons donc cherché à préciser quelle est l'influence d'une hydratation, même faible, dans le cas de liquides polaires tels que les alcools. Le calcul suivant montre que les deux cas cités sont très différents et corrobore nos résultats.

Soit un alcool pur, totalement privé d'ions étrangers et contenant une faible concentration d'eau : c mole/l (10^{-6} en volume équivaut à $55,5.10^{-6}$ mole/l). Trois espèces ioniques sont alors en présence : les ions alcoolates et les protons solvatés, soit par l'eau, soit par l'alcool; leur concentration est régie par l'existence des deux équilibres simultanés répondant aux équations



$$(1) \qquad 2\,ROH \rightleftharpoons RO^- + ROH_2^+,$$

$$(2) \qquad ROH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H_3O^+.$$

L'équilibre (1) permet de définir le produit ionique de l'alcool $K_1 = [RO^-].[ROH_2^+]$, pour lequel il convient de préciser l'échelle de concentration choisie, et l'équilibre (2) fixe la constante de basicité de l'eau par rapport à l'alcool $K_2^* = [ROH].[H_3O^+]/[ROH_2^+].[H_2O]$ valable quelle que soit l'échelle de concentration.

La concentration molale de l'alcool étant égale à $10^3\, d/M$ (d, densité de l'alcool et M, masse moléculaire), posons

$$K_2 = K_2^* \frac{M}{10^3} \frac{1}{d} = \frac{1}{c} \frac{[H_3O^+]}{[ROH_2^+]}.$$

La conductibilité théorique du mélange est obtenue après avoir écrit la condition d'électroneutralité; il vient

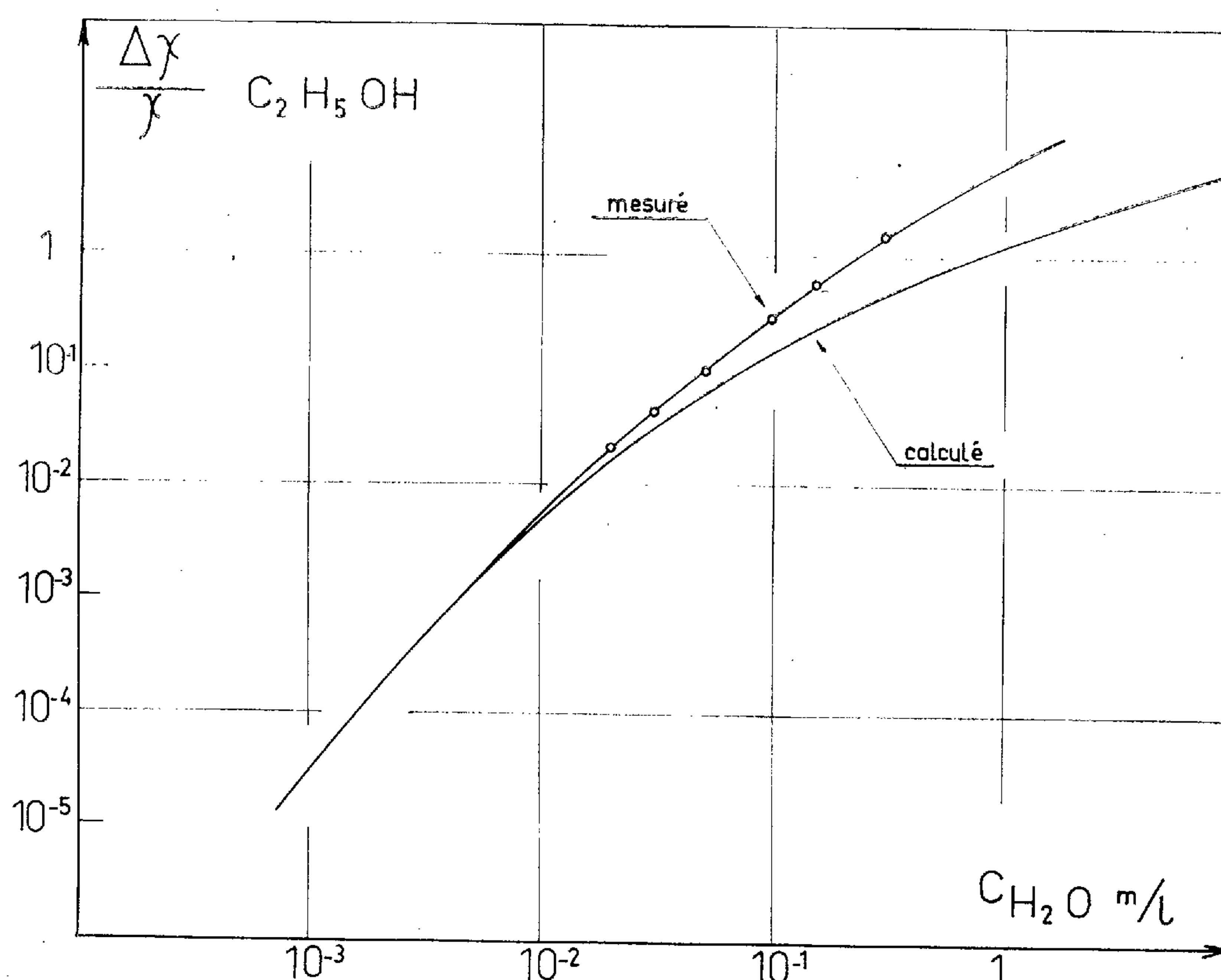
$$\chi_1(ROH + H_2O) = 10^{-3} \sqrt{\frac{K_1}{1 + K_2 c}} [K_2 c(\Lambda_0, RO^- + \Lambda_0, H_3O^+) + \Lambda_0, RO^- + \Lambda_0, ROH_2^+]$$

tandis que la conductibilité de l'alcool anhydre est donnée par

$$\chi_2(\text{ROH}) = 10^{-3}\sqrt{K_1}(\Lambda_0,\ \text{RO}^- + \Lambda_0,\ \text{ROH}_2^+).$$

La contribution relative de l'eau au transport du courant s'exprime donc par

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_2} = \frac{K_2 c}{\sqrt{1 + K_2 c}}\,\frac{\Lambda_0,\ \text{RO}^- + \Lambda_0,\ \text{H}_3\text{O}^+}{\Lambda_0,\ \text{RO}^- + \Lambda_0,\ \text{ROH}_2^+} + \frac{1}{\sqrt{1 + K_2 c}} - 1.$$



Variation relative de la conductibilité électrique de l'éthanol hydraté en fonction de la teneur en eau (en moles par litre).

Le tableau I indique les valeurs (échelle molale) utiles au calcul de $\Delta\chi/\chi$ à 25°C que le tableau II présente pour différentes concentrations d'eau dans l'éthanol et le méthanol.

TABLEAU I.

$t = 25°$C.	M.	*d*.	K_2^*.	K_2.	Λ_0, ROH_2^+.	Λ_0, H_3O^+.	Λ_0, RO^-.
CH_3OH.........	32	0,785	98	4,0	142	46	52
C_2H_5OH........	46	0,786	327	19,1	60	19	23

TABLEAU II.

c, H_2O (mole/l)....	10^{-3}.	10^{-2}.	3.10^{-2}.	5.10^{-2}.	10^{-1}.	1.	10.
c, $H_2O.10^{-6}$....	18	180	540	900	1 800	18 000	180 000
$\frac{\Delta\chi}{\chi}$ CH_3OH.....	2.10^{-5}	8.10^{-4}	$2,4.10^{-3}$	$5,3.10^{-3}$	$1,6.10^{-2}$	$3,5.10^{-1}$	2,32
$\frac{\Delta\chi}{\chi}$ C_2H_5OH....	3.10^{-5}	$5,5.10^{-3}$	3.10^{-2}	$6,1.10^{-2}$	$1,52.10^{-1}$	1,37	6,05

Une teneur en eau de $2\,000.10^{-6}$ dans le méthanol et de 500.10^{-6} dans l'éthanol peut donc être tolérée, sans que l'erreur introduite dans la mesure de la conductibilité excède 2 à 3 %. Nous avons vérifié expérimentalement (courbe 1) qu'un écart de cet ordre affecte les valeurs obtenues avec les alcools hydratés, comparées aux valeurs limites déduites par extrapolation à une concentration en eau nulle. D'autre part, il nous faut rappeler que les écarts observés sur les constantes d'ionisation que donne l'électrométrie des alcools se traduisent par des variations de conductibilité qui atteignent 20 à 30 % ($\Delta pK \simeq 0,3$ à 0,5). Il semble donc que le facteur limitatif de la précision sur nos résultats ne soit pas l'eau résiduelle, dont il serait d'ailleurs difficile de se débarrasser entièrement, mais, plus sûrement, les derniers ions étrangers que l'échangeur refuse de fixer.

Soulignons que dans le cas de l'eau pure elle-même, pour laquelle la première cause citée ne peut évidemment pas être invoquée, l'écart par rapport à la conductivité déduite de l'électrométrie reste encore de 9 % à la même température, avec les meilleures mesures faites jusqu'à ce jour ([3]).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) N. FÉLICI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 953.

(2) R. GUIZONNIER et F. TARIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 943.

(3) W. HALLER et H. C. DUECKER, *J. Research*, N. B. S., 64 A, n° 6, 1960, p. 527.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place Doyen-Gosse, Grenoble.)

COUCHES MINCES. — *Étude des propriétés optiques des couches minces d'argent.* Note (*) de M. **Jacques Richard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a déterminé les facteurs de réflexion et de transmission de plusieurs couches minces d'argent dans le visible et le proche infrarouge. On en a déduit les courbes donnant $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde. On propose enfin une interprétation possible de l'absorption anormale des couches minces.

Introduction. — Si ν, χ et d sont respectivement les indices de réfraction, d'extinction, et l'épaisseur de la couche mince, $2\nu\chi d$ représente la partie imaginaire du déplacement électrique produit par l'existence de la couche. La représentation graphique de cette grandeur en fonction de la longueur d'onde montre que les métaux en couches minces, possèdent des propriétés particulières. Celles-ci sont de deux sortes :

1° Les maximums des courbes se déplacent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches croît.

2° Lorsque l'épaisseur diminue, les maximums des courbes d'absorption tendent vers une limite qui ne correspond pas toujours à une transition optique de l'atome seul.

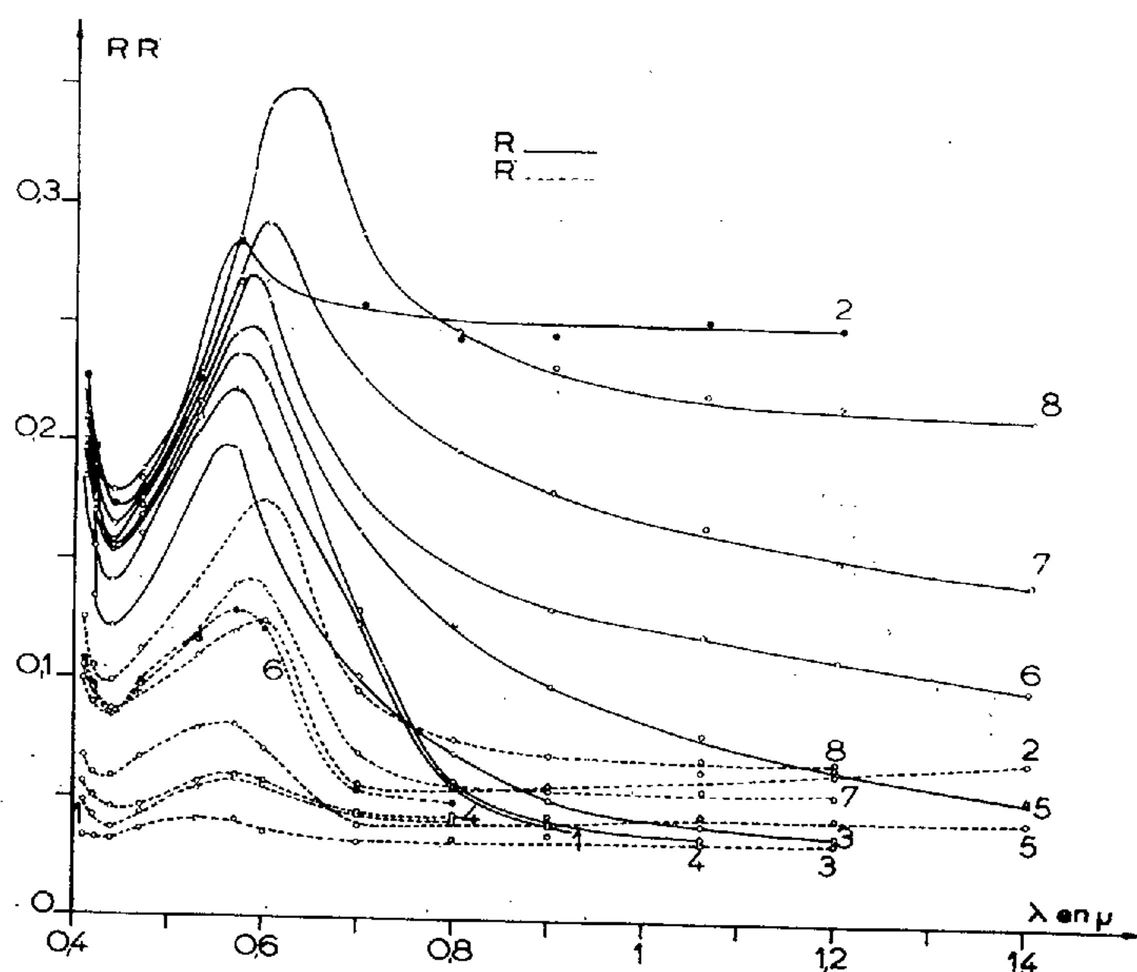


Fig. 1. — Variation de R en traits pleins, R' en fonction de la longueur d'onde.

Je me suis proposé d'étudier cette deuxième anomalie dans le cas de l'argent.

Étude expérimentale et résultats. — J'ai indiqué dans une Note précédente [1] comment étaient déterminés expérimentalement les facteurs de

réflexion et de transmission R, R′ et T ainsi que $2\nu\chi d$. R (en traits pleins) et R′ sont représentés sur la figure 1, T sur la figure 2, $2\nu\chi d$ sur la figure 3 et $A = 1 - R - T$ sur la figure 4.

On peut remarquer sur ces courbes qu'il existe une bande d'absorption anormale entre 5 000 et 6 000 Å.

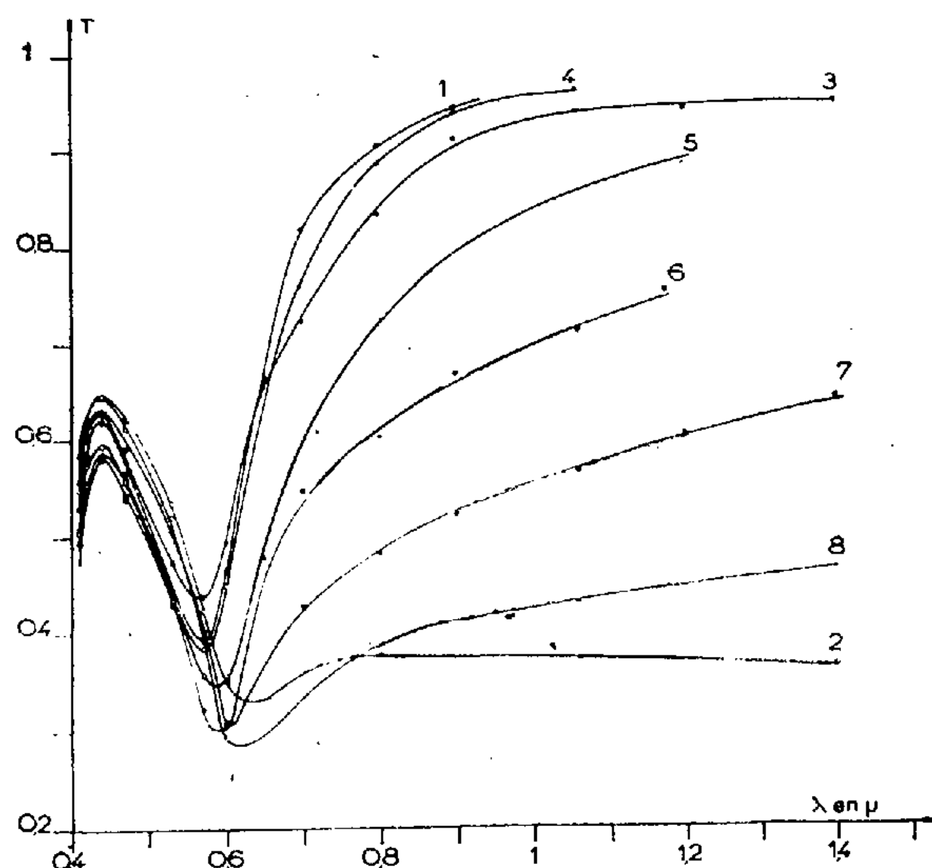


Fig. 2. — Variation de T en fonction de la longueur d'onde.

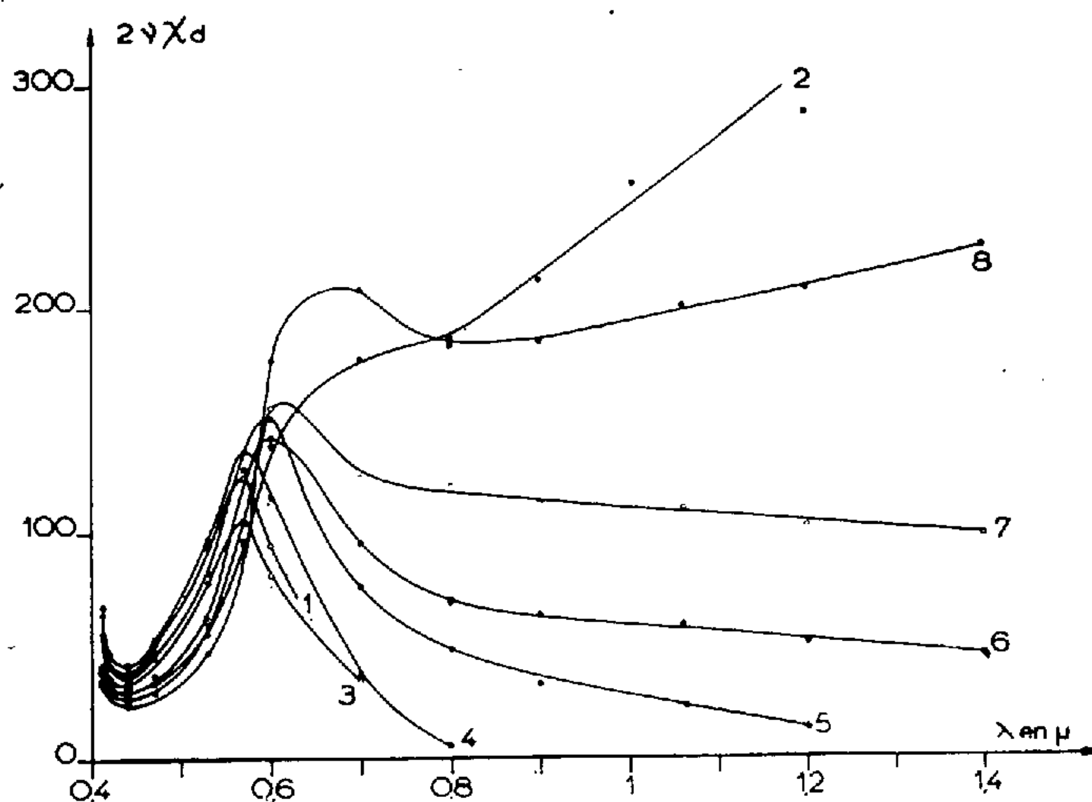


Fig. 3. — Variation de $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde.

Essais d'interprétation théorique. — Jusqu'à présent, les différentes interprétations se sont inspirées de la Mécanique classique.

Il semble que la mécanique quantique pourrait fournir une explication des phénomènes. En effet Tamm [2] a montré qu'il était possible de trouver des niveaux d'énergie correspondant à des fonctions d'onde localisées à la surface du cristal.

Shockley ([3]) a montré que ces états de surface se rencontraient lorsque les bandes d'énergie provenant des niveaux atomiques séparés se recouvrent. Il en a conclu que de tels états se trouvaient entre la bande remplie la plus haute et la bande vide la plus basse.

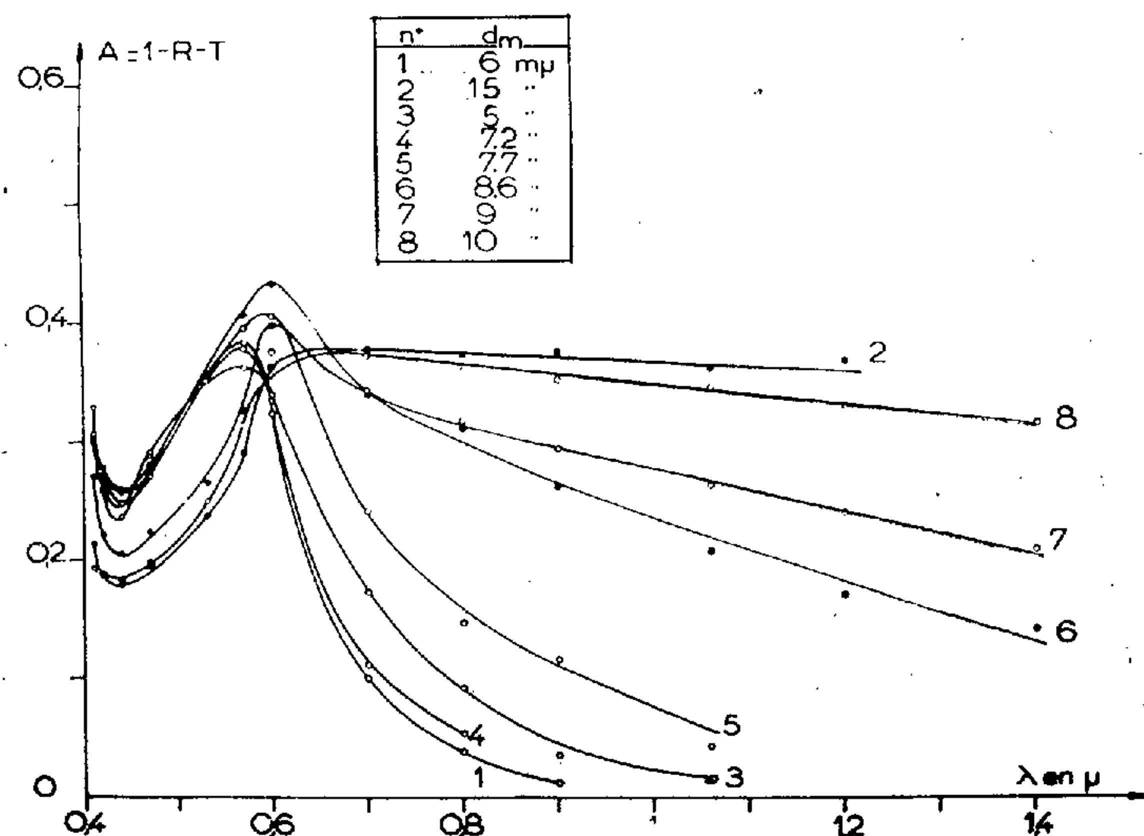


Fig. 4. — Variation de A en fonction de la longueur d'onde.

De tels niveaux ne se rencontrent évidemment pas pour l'atome seul, et ne peuvent pas être mis en évidence dans le métal massif puisque le nombre d'atomes de surface est négligeable devant le nombre total d'atomes. C'est dans le cas des couches minces dont la structure est très lacunaire, que le nombre d'atomes de surface n'est plus négligeable, donc que ces états ont le plus de chance d'être mis en évidence. Ceux-ci, d'après Shockley, seraient vides, dans le cas des métaux monovalents, et les électrons de la bande *s* pourraient être excités vers ces niveaux.

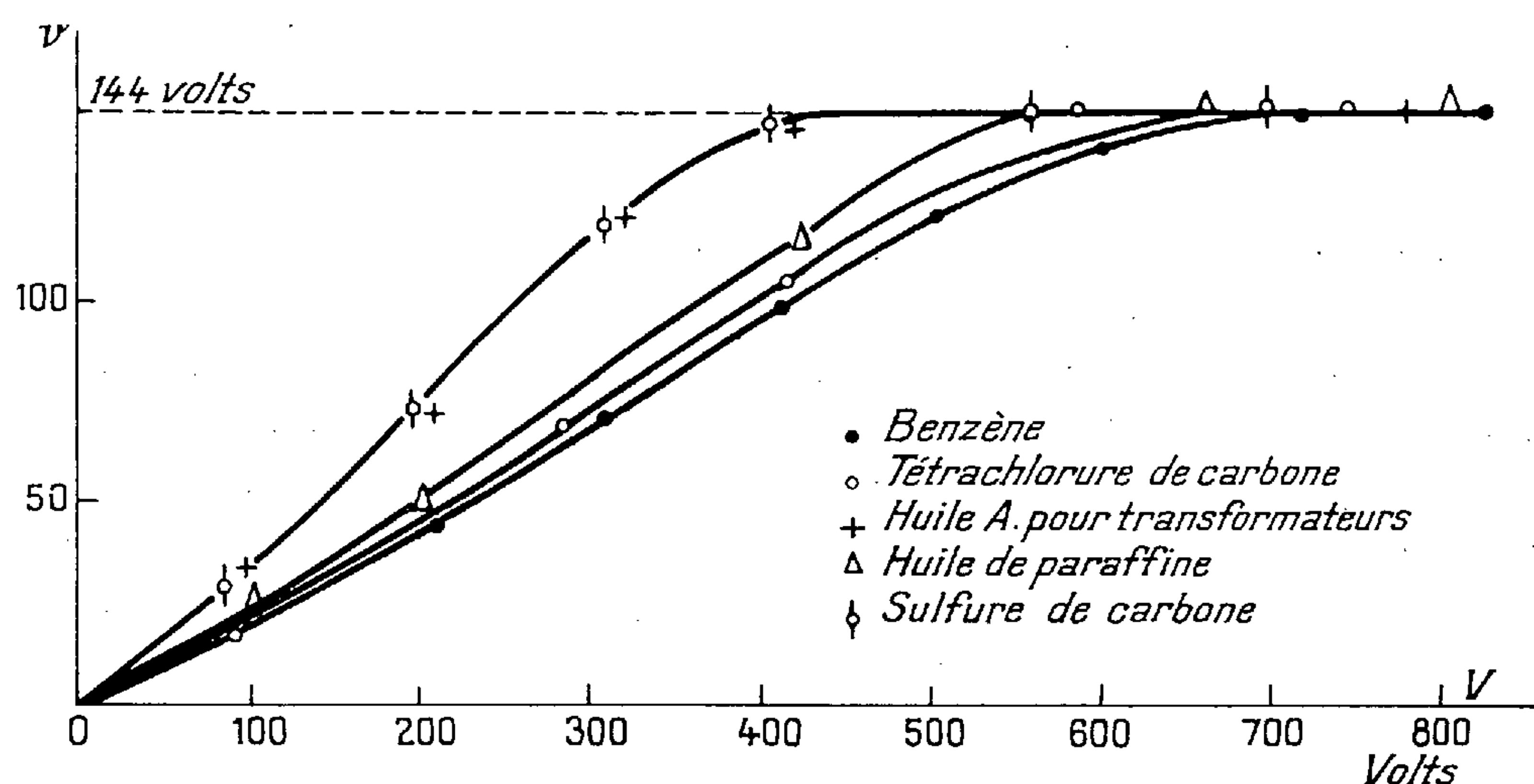
(*) Séance du 2 juillet 1962.
([1]) J. Richard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2762.
([2]) Tamm, *Physik. Z. Sowjetunion*, 1, 1932, p. 733.
([3]) Shockley, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 317.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Tension résiduelle entre électrodes, plongeant dans un liquide isolant humide, soumises à une différence de potentiel continue.* Note (*) de MM. **Robert Guizonnier** et **Pierre Aguirre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Soit V la tension appliquée, pendant quelques minutes, entre électrodes plongeant dans un liquide isolant. Quand on supprime cette tension, on constate à l'électromètre, en opérant avec beaucoup de soin de façon à éviter les pertes électrostatiques, l'existence d'une tension résiduelle v.

Il a déjà été indiqué (1) que si V est de l'ordre de quelques dizaines de volts, l'écartement entre électrodes de l'ordre du centimètre, les tensions résiduelles sont voisines de 1,5 V, tension obtenue par électrolyse de solutions ioniques dans l'eau. Cette Note expose les résultats concernant l'étude de la tension résiduelle v, quand la tension appliquée V croît, jusqu'à atteindre plusieurs centaines de volts.



Le graphique montre la variation de v en fonction de V, dans le cas d'électrodes en cuivre nickelé, les liquides étant respectivement le benzène, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'huile pour transformateur A, l'huile de paraffine. Quelle que soit la nature du liquide (liquide à hétérocharges et à homocharges) la tension résiduelle limite est toujours 144 V.

Cette valeur limite se maintient quand, dans le cas d'un même liquide, on change la nature des électrodes; les expériences ont été réalisées en ce qui concerne le benzène, avec des électrodes de platine, d'or, de palladium, de cuivre. La nature des électrodes influe seulement sur la rapidité avec laquelle, toutes choses étant égales, la valeur limite est atteinte. La tension appliquée V étant 900 V, l'écartement entre électrodes de l'ordre du centi-

mètre, il a fallu pour que la valeur limite soit réalisée, dans le cas d'électrodes de platine, d'or, de palladium et de cuivre respectivement 2 h, 4 h, 30 mn, 2 à 3 mn, alors que les 9/10 de la tension finale étaient atteints en quelques secondes.

Les électrodes étant polarisées, on peut suivre, à l'électromètre, la dépolarisation, qui s'effectue, en fonction du temps, suivant une loi hyperbolique.

Cette valeur limite 144 V, indépendante de la nature du liquide isolant, de la nature des électrodes, provient évidemment d'une même cause de conductibilité, certainement l'eau contenue dans ces liquides. Il est difficile d'essayer de conduire une étude parallèle dans le cas de l'eau désionisée : l'application d'une tension continue élevée produirait un effet Joule trop intense, et le milieu est trop conducteur pour que la tension résiduelle puisse se maintenir durant le temps nécessaire aux mesures.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) R. GUIZONNIER, *J. Electrochem. Soc.*, 108, n° 6, juin 1961.

(*Laboratoire d'Électrotechnique, Faculté des Sciences. Bordeaux.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du comportement du phosphore au cours de l'oxydation des alliages de fer faiblement alliés en cet élément.* Note (*) de MM. **Franc Vodopivec**, **André Kohn** et **Jacques Benard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'oxydation des alliages de fer, le phosphore se concentre dans la zone interne de la couche d'oxyde sous forme de phosphate ferreux. L'aspect morphologique des pellicules d'oxyde est différent suivant que l'oxydation est effectuée au-dessous de 960°C, température eutectique du système binaire $FeO-Fe_3(PO_4)_2$, ou au-dessus de cette température.

Un travail récent, effectué par la méthode autoradiographique [1] a montré que divers éléments, et notamment les métalloïdes, présents en faible quantité dans le fer, se concentraient au voisinage de l'interface métal-oxyde au cours de l'oxydation du métal. Une étude détaillée de ce phénomène a été faite dans le cas du soufre [2] et de l'arsenic [3]. Nous donnons ici le résultat d'observations relatives au phosphore.

Conditions des essais. — Les essais ont été effectués sur des échantillons de deux alliages de fer pur d'origine électrolytique contenant respectivement 0,092 et 1,0 % P. L'oxydation a été effectuée à différentes températures, notamment à 800 et 1000°C, soit dans une atmosphère composée de vapeur d'eau et d'hydrogène, soit dans l'air.

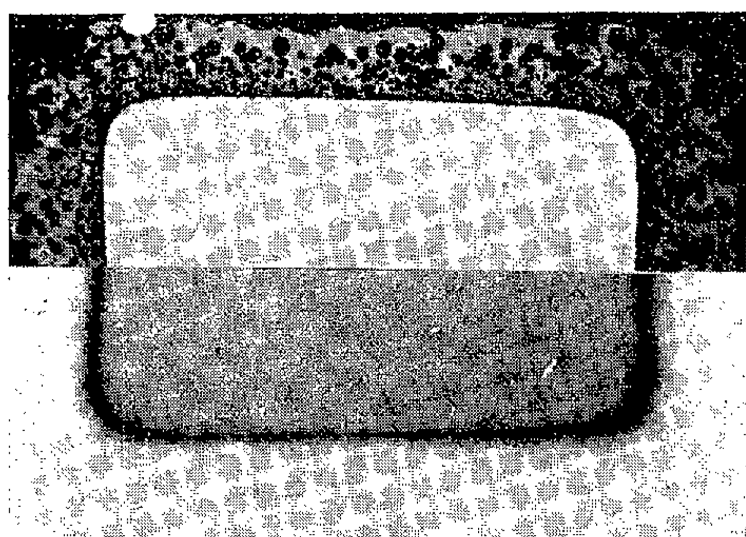
Oxydation à 800°C. — Les autoradiographies effectuées sur une section des échantillons, perpendiculaire à la couche d'oxyde, confirment l'existence d'un enrichissement du phosphore à l'interface oxyde-métal (*fig.* 1). L'examen micrographique d'échantillons oxydés à 800°C montre qu'il existe au voisinage du métal une couche biphasée; les résultats de l'examen aux rayons X indiquent que celle-ci est composée d'une matrice de protoxyde de fer et de particules de phosphate ferreux. Cette couche, relativement mince par rapport à l'épaisseur globale de la couche d'oxyde, est généralement poreuse et séparée de la zone externe de protoxyde pur par un alignement de particules de phosphate ferreux ou par une fissure longitudinale (*fig.* 2).

La comparaison de la cinétique de l'oxydation de ces échantillons et d'échantillons de fer sans phosphore montre que la présence de la couche biphasée se traduit par un ralentissement de la vitesse d'oxydation.

Oxydation à 1000°C. — L'examen au microscope d'échantillons oxydés à cette température montre la présence d'une phase complexe qui se rassemble aux joints des grains de protoxyde au voisinage de l'interface (*fig.* 3); cette phase constitue même un film continu le long de l'interface dans l'alliage à 1 %, où elle est beaucoup plus abondante (*fig.* 4). Les examens aux rayons X et à la microsonde électronique montrent que cette phase est composée de protoxyde de fer et de phosphate ferreux, et comprend globalement 16,5 % P et 46,5 % Fe (ce qui correspond

à 95 % de $Fe^3 (PO^4)^2$ et 5 % de FeO). L'analyse thermique d'un mélange synthétique ayant cette composition montre qu'il s'agit d'une phase sensiblement eutectique, dont le point de fusion est d'environ 960°C.

Les pellicules d'oxyde des alliages de phosphore présentent une grande porosité (*fig.* 1) alors que les pellicules formées dans les mêmes conditions



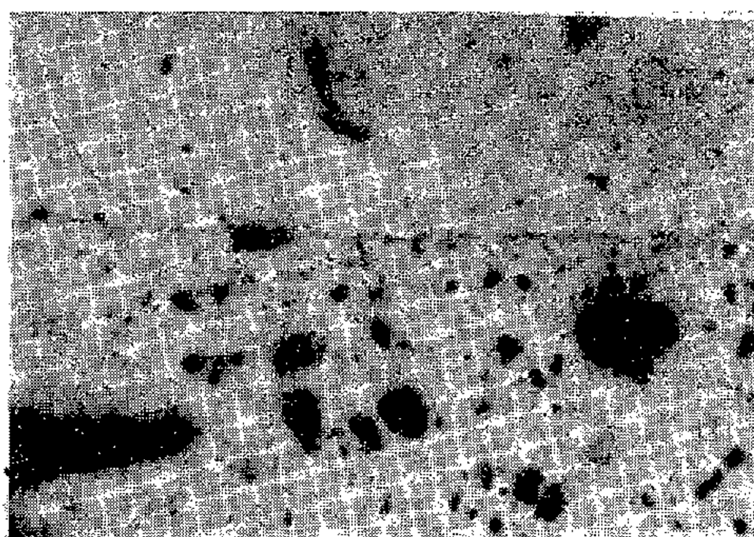


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Macrographie (*en haut*) et autoradiographie (*en bas*) d'un échantillon à 0,09 % P, oxydé pendant 24 h à 1000°C dans l'hydrogène humide (G × 6).

Fig. 2. — Micrographie prise dans la région intermédiaire de l'oxyde (*en haut* : FeO pur, *en bas* : couche biphasée). Oxydation de 24 h à 800°C dans l'hydrogène humide (G × 1000).



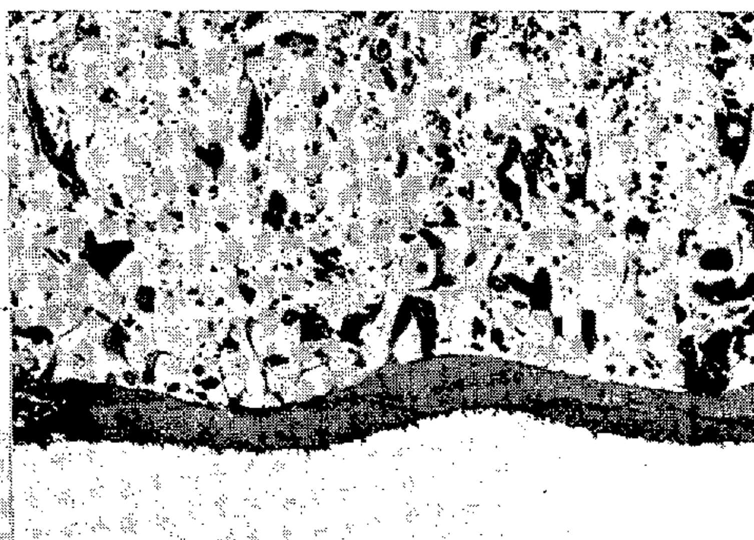


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Vue de la phase riche en phosphore résultant d'une oxydation de 24 h à 1000°C d'un alliage à 0,09 % P (G × 1000).

Fig. 4. — Vue du film eutectique formé par oxydation à 1100°C d'un alliage à 1 % P (*en haut* : l'oxyde, *en bas* : le métal) (G × 200).

avec du fer pur sont compactes. La comparaison de la cinétique d'oxydation de l'alliage à 0,09 % P et du fer pur montre cependant que la vitesse d'oxydation est plus grande dans l'alliage contenant du phosphore. Ce phénomène d'accélération est peut-être dû au rôle que jouent la surface des pores et les joints de grains dans la diffusion.

Des essais d'oxydation à 1000°C dans l'air ont montré que la pellicule d'oxyde formée dans les alliages contenant du phosphore se décolle plus

facilement et est moins compacte et plus fragile que la pellicule formée dans les mêmes conditions d'oxydation sur des échantillons de fer pur d'origine électrolytique, ou de fer contenant 0,024 % C.

Discussion générale. — Les observations précédentes, compte-tenu de nos connaissances sur l'oxydation du fer pur, permettent d'envisager que le processus de l'oxydation de fer contenant une faible quantité de phosphore, comporte les phases suivantes :

a. Dissolution du fer dans le protoxyde et croissance de la couche de protoxyde de fer en épaisseur par diffusion du fer vers l'extérieur.

b. Oxydation du phosphore à la surface du métal par réduction de l'oxyde ferreux.

c. Réaction de l'anhydride phosphorique avec l'oxyde ferreux en excès pour former le phosphate ferreux.

Si l'oxydation a lieu au-dessous de 960°C, il se forme au sein de l'oxyde des îlots de phosphate, qui se comportent ensuite comme des repères inertes, du fait de la non solubilité du phosphate dans l'oxyde ferreux; l'augmentation d'épaisseur de la couche biphasée ne peut s'expliquer que si l'on admet la possibilité d'une diffusion de l'oxygène, de l'extérieur vers le métal, à travers cette couche.

Si l'oxydation a lieu au-dessus de 960°C, le phosphate réagit avec l'oxyde en donnant naissance à une phase liquide qui demeure à l'interface métal-oxyde et s'insinue entre les joints des grains de l'oxyde. Lorsque l'oxydation se poursuit, l'oxyde se développe au détriment de cette couche liquide sur sa face externe, tandis que le fer et le phosphore s'y dissolvent sur sa face interne. Le processus complexe de la formation de l'oxyde en présence de phosphore se traduit par une augmentation de sa porosité.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) CH. DE BEAULIEU, M. CAGNET et J. MOREAU, *Rev. Métal.*, 57, n° 11, novembre 1960.

(2) CH. DE BEAULIEU et M. CAGNET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.

(3) F. VODOPIVEC et A. KOHN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 448.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

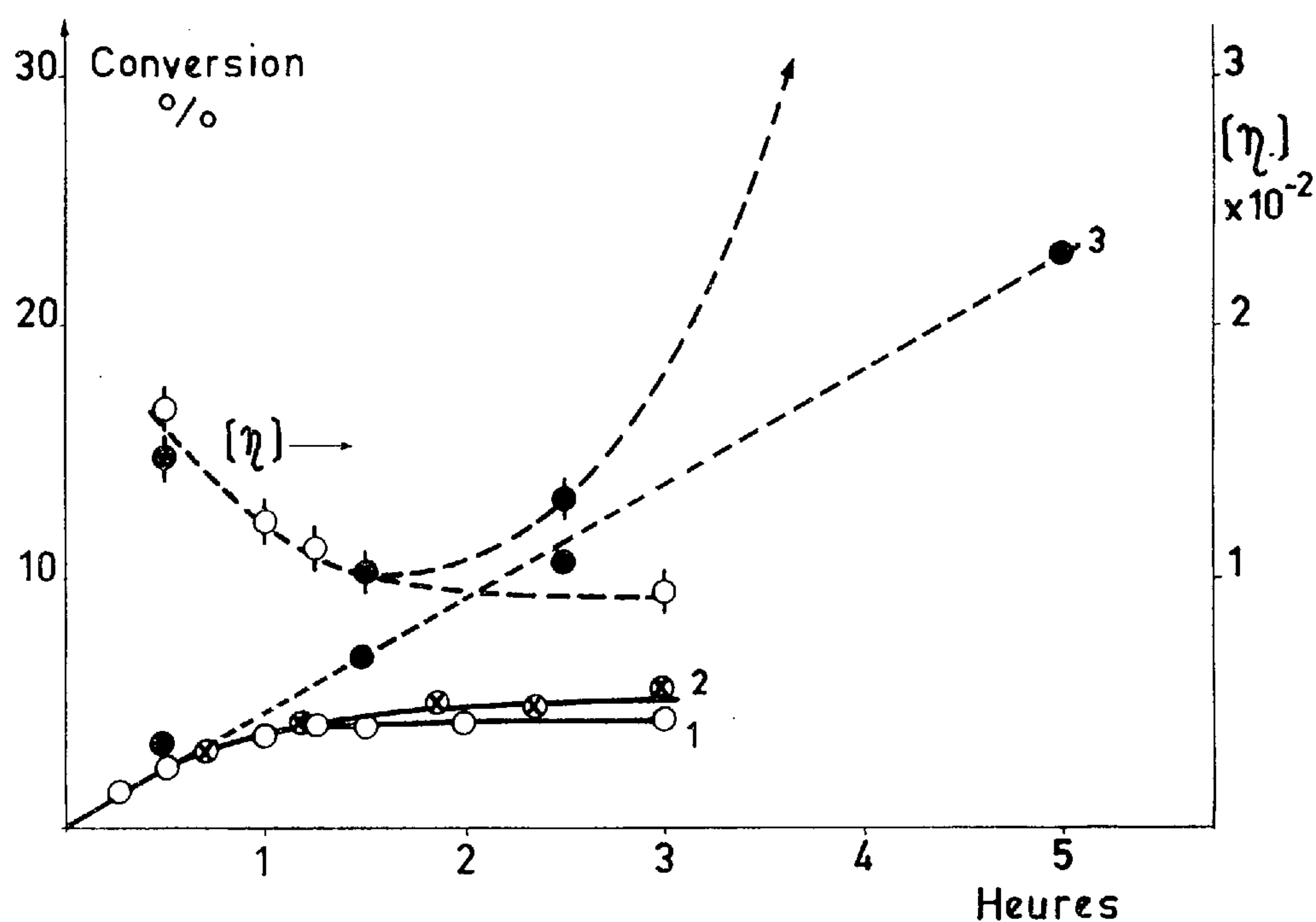
PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur un effet des charges électriques dans la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile solide.* Note (*) de MM. **Yasuo Amagi** et **Adolphe Chapiro**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile solide à — 196°, la réaction s'arrête après une conversion limite de 4 à 5 %. En reliant la cellule d'irradiation renfermant le monomère à la terre ou au pôle positif d'une pile sèche, on dépasse largement cette conversion limite. On pense que le contact avec la terre empêche l'accumulation de charges électriques dans le milieu irradié et leur neutralisation prématurée avant l'amorçage de la polymérisation.

Plusieurs auteurs ont déjà décrit la polymérisation de l'acrylonitrile à l'état solide lors de l'irradiation de ce monomère à basse température avec les rayons X [1] ou γ [2]. Si l'on irradie, à — 196°, de l'acrylonitrile cristallisé, la conversion atteint une valeur limite de 4 à 5 % (selon les conditions expérimentales) et, au-delà de cette limite, la polymérisation semble arrêtée quelle que soit la dose administrée [1]. Nous avons repris l'étude de ce système en amorçant la réaction avec des rayons X émis par un tube fonctionnant sous 45 kV et 40 mA. L'intensité était de 980 rad/s. Le monomère solide était irradié en couche mince (3 mm d'épaisseur), en présence d'air, dans des cellules cylindriques à fond plat, en verre ou en acier inox. Ces cellules étaient placées à l'intérieur d'un bloc en dural, refroidi par de l'azote liquide. Immédiatement après chaque irradiation à — 196°, la cellule était plongée dans un grand excès de solvant chaud (méthanol ou acétone) afin de fondre le mélange réactionnel le plus rapidement possible et d'éviter ainsi la post-polymérisation qui se produit pendant une fusion lente [3]. Dans ces conditions nous avons retrouvé, comme les auteurs précédemment cités, une conversion limite qui était égale à 4,20 % pour les expériences effectuées dans les cellules en verre (courbe 1 de la figure) et à 4,8 % dans le cas des cellules en acier inox (courbe 2). Quelques expériences ont été effectuées en reliant la cellule d'irradiation en inox à la terre pendant toute la durée de l'irradiation. Nous avons alors obtenu une courbe de conversion sensiblement linéaire, la conversion dépassant 20 % après 5 h d'irradiation (courbe 3). La variation de l'indice de viscosité limite du polymère formé est représentée sur la même figure par les courbes en tirets. En absence de contact avec la terre, la viscosité décroît avec l'avancement de la réaction. Lorsque la cellule est reliée à la terre, la courbe de viscosité en fonction de la dose présente un minimum et, pour les conversions élevées, le polymère forme un gel insoluble.

Des mesures de potentiel ont montré que la cellule se chargeait négativement pendant l'irradiation. En reliant la cellule au pôle positif d'une pile sèche, nous avons également pu atteindre des conversions nette-

ment supérieures à la conversion limite. Cet effet des charges électriques semble être sensible aux conditions de cristallisation du monomère. Nous avons en effet trouvé que lorsqu'on cristallisait très rapidement le monomère, en introduisant la cellule d'irradiation dans le bloc en dural préalablement refroidi à — 196°, la conversion atteinte après un temps d'irradiation donné était supérieure à celle qu'on obtenait pour la même dose, lorsque le monomère était cristallisé plus lentement. Il nous paraît prématuré de donner une interprétation définitive de ces résultats.



Nous donnons ci-dessous notre hypothèse de travail actuelle : Nous pensons que des entités électriquement chargées (ions ou électrons) sont responsables d'une fraction importante de la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile solide à — 196°. Lorsque la cellule d'irradiation est isolée électriquement, des charges électriques s'accumulent dans le système irradié et certaines d'entre elles pourraient se neutraliser avant d'avoir amorcé la polymérisation du monomère. La mise à la terre empêcherait l'accumulation des électrons et par conséquent stabiliserait les ions formés. Des expériences sont actuellement en cours pour essayer de préciser le rôle des charges électriques dans l'amorçage ce qui permettrait de mieux comprendre le mécanisme de ce type de polymérisation.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

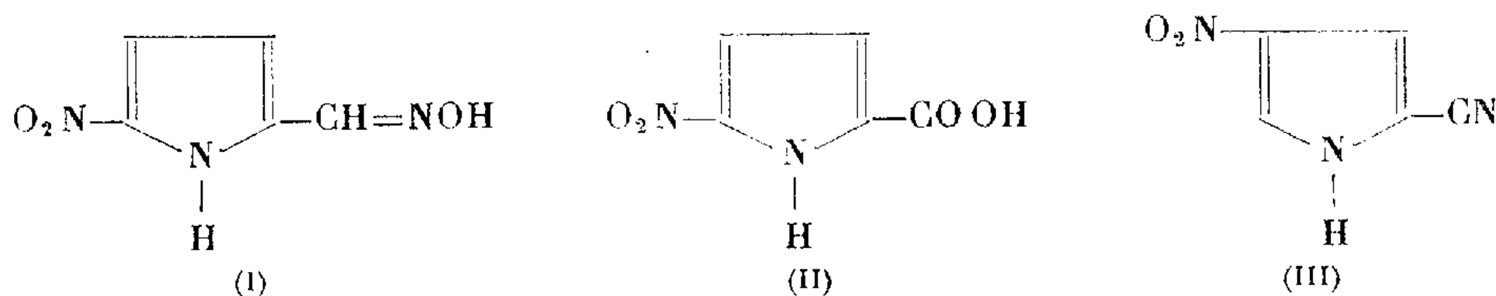
(1) R. Bensasson et R. Marx, *J. Polym. Sc.*, 48, 1960, p. 53.
(2) H. Sobue et Y. Tabata, *J. Polym. Sc.*, 43, 1960, p. 459.
(3) A. Chapiro et V. Stannett, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 35.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

POLAROGRAPHIE. — *Influence des phénomènes de surface sur le comportement polarographique de quelques dérivés nitrés du pyrrole.* Note (*) de M. **Maurice Person**, présentée par M. Marcel Delépine.

La vague de réduction des composés nitropyrroliques (I), (II) et (III) est scindée à certains pH. Cette scission peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une autoinhibition du processus à l'électrode. Corrélativement, on observe certaines anomalies des courbes $i = f(t)$ attribuables à un phénomène autocatalytique.

Nous avons signalé précédemment ([1]) l'influence des phénomènes de surface sur le comportement polarographique des dérivés du pyrrole. Une étude systématique nous a permis de retrouver certaines anomalies typiques pour les trois composés nitrés (I), (II) et (III).



Les polarogrammes de ces composés sont tous caractérisés par l'apparition d'une prévague [en milieu acide pour (I), en milieu neutre pour (II) et (III)]. De plus, les courbes $i = f(t)$ au pied de la prévague de (II) et de (III) ont une allure singulière.

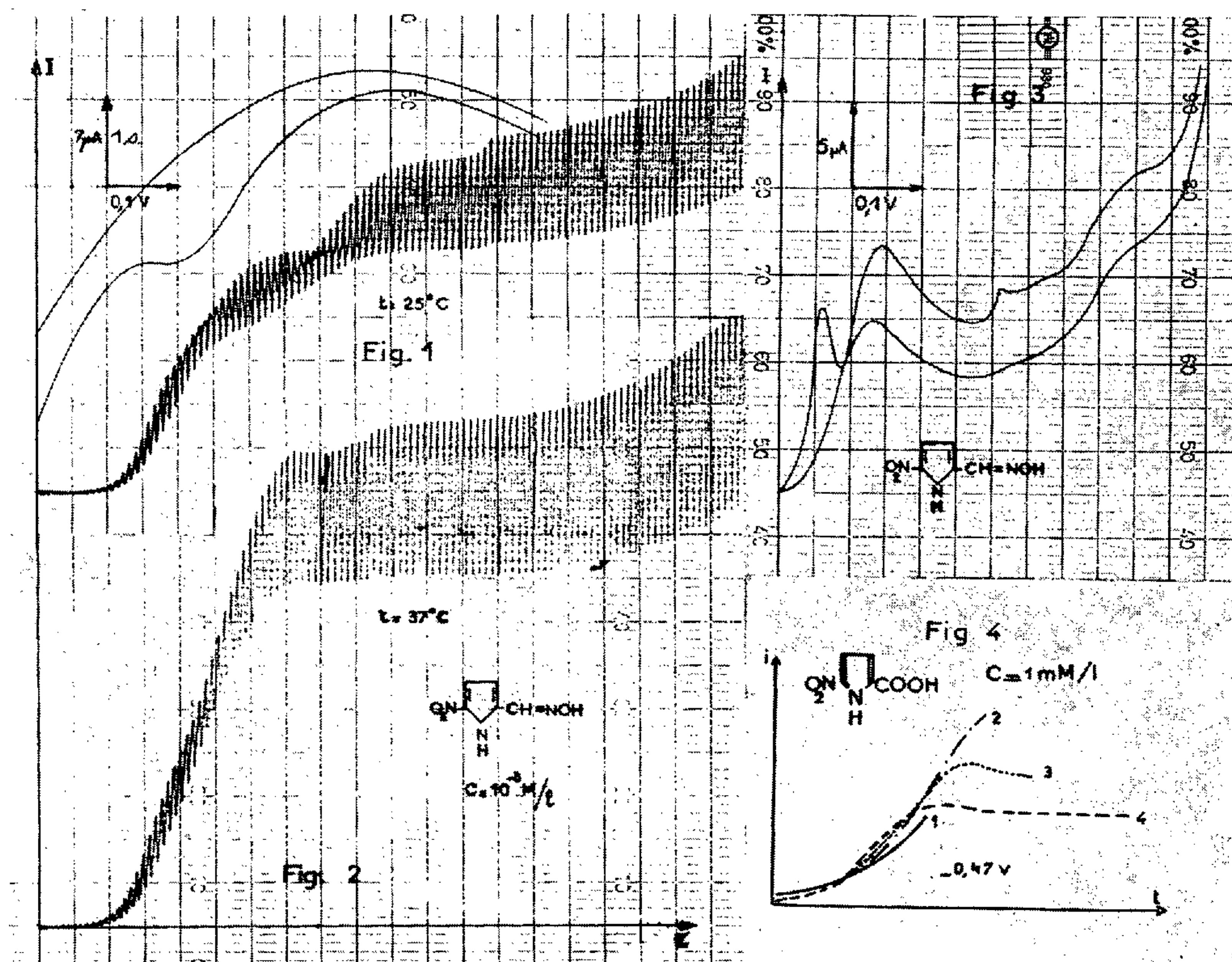
L'apparition de la prévague est particulièrement marquée pour le dérivé (I) (*fig.* 1). A 25°C, entre pH 0 et 3 en tampon de Britton Robinson et pour une concentration de 10^{-3} M/l, la vague de réduction du groupement NO_2 est scindée en deux. Le polarogramme évolue en fonction de la concentration comme dans le cas d'une prévague d'adsorption.

La première vague subsiste seule pour des concentrations inférieures à $0{,}5.10^{-3}$ M/l ou des températures supérieures à 37°C (*fig.* 2).

Toutefois, certains critères interdisent d'accepter dans le cas présent une interprétation analogue à celle proposée par Brdicka ([2]) pour le bleu de méthylène : le système étudié est irréversible; la hauteur de la prévague varie sensiblement comme la racine carrée de la pression de mercure; par élévation de la température, la hauteur de la prévague augmente.

Il est possible, par contre, d'interpréter cette scission de la vague en admettant une *autoinhibition* du processus électrochimique par la forme réduite. La première vague correspond à la réduction normale du groupement NO_2. Le produit de réduction forme un film à la surface de l'électrode et lorsque sa concentration est suffisante pour recouvrir la totalité de la goutte, la réduction est inhibée. Ce n'est que pour des potentiels plus cathodiques que la réduction peut à nouveau se produire, soit par désorption du produit, soit par accélération de la vitesse de la réaction électrochimique avec le potentiel.

Cette hypothèse est confirmée par les résultats suivants. La courbe électrocapillaire (*fig.* 1) présente un abaissement notable dans le domaine de potentiel d'apparition de la prévague. Le polarogramme obtenu sur une électrode à goutte pendante (*fig.* 3) est formé de deux pics qui correspondent respectivement aux deux vagues signalées. Mais si l'on effectue un second balayage sur la même goutte, seul subsiste le second pic. Au cours du premier balayage la surface de la goutte a été recouverte par le produit de réduction, au second balayage seul subsiste le pic correspondant à la réduction inhibée.



On obtient des résultats analogues lorsqu'on étudie la scission de la vague de NO_2 de (II) à pH 6,8 et de (III) entre pH 6,8 et 9 : même évolution en fonction de la concentration, mêmes caractéristiques pour les courbes électrocapillaires et les polarogrammes sur la goutte pendante.

L'étude des courbes $i = f(t)$ au pied de la première vague de (II) et de (III) pour des concentrations faibles permet de mettre en évidence une seconde anomalie. Elle est nettement apparente sur la figure 4. La concavité de la courbe $i = f(t)$ est inverse de celle normalement attendue. Cette allure semble caractéristique d'un processus autocatalysé ([3]). De plus, le courant croît en fin de vie de la goutte lorsque la pression de mercure diminue (1-2, *fig.* 4); puis pour des temps de chute suffisamment lents, le caractère autocatalytique tend à disparaître (3-4, *fig.* 4). Il tend égale-

ment à disparaître si l'on se déplace vers les potentiels plus cathodiques ou si la concentration augmente. Sur le palier de la prévague, les courbes $i = f(t)$ reprennent une allure normale. Enfin les courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ montrent que l'anomalie s'accompagne d'un déplacement de la vague vers les potentiels plus positifs.

Parmi les hypothèses permettant de rendre compte de ce phénomène, nous en retiendrons deux. On peut tout d'abord songer à une accélération de processus électrochimique lié à une adsorption du dépolarisant ou d'un produit intermédiaire de la réduction. Cet effet serait analogue à celui provoqué dans certains cas [(4), (5)] par l'adsorption de substances tensioactives non électroréductibles. On peut également admettre une régénération d'un produit intermédiaire de la réduction (tel que le dérivé nitrosé) par réaction chimique du dépolarisant sur le produit de la réduction avec apparition d'une fraction de courant autocatalytique.

Signalons enfin qu'on retrouve un comportement semblable pour d'autres dérivés nitrés de la série du pyrrole et également dans la série de l'imidazole (6).

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) M. PERSON et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2532.

(2) R. BRDICKA, *Z. Elektrochem*, 48, 1942, p. 278.

(3) M. HEYROVSKY, *Coll. Czech. Chem., Comm.*, 25, 1960, p. 3120.

(4) V. VOLKOVA, *Advances in Polarography*, Pergamon Press, 3, 1960, p. 840.

(5) J. WEBER, J. KOUTECKY et J. KORYTA, *Advances in Polarography*, Pergamon Press, 2, 1960, p. 447.

(6) E. LAVIRON, Communication privée.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

RADIOCHIMIE. — *Réactivité chimique de l'iode* 132 *formé par désintégration du tellure* 132. Note (*) de Mlle **Madeleine Bacher** et M. **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

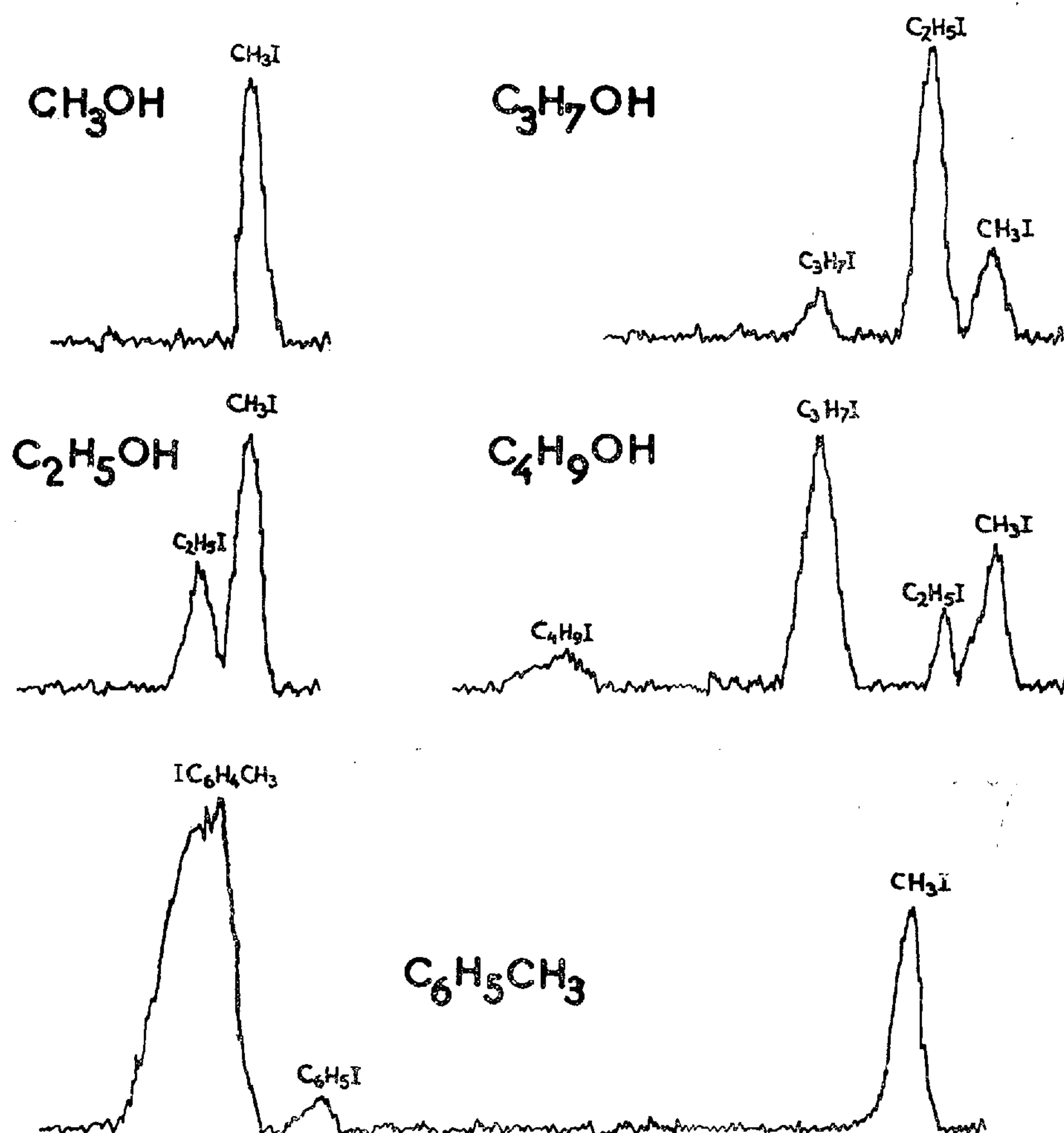
On étudie le comportement de ^{132}I formé par désintégration de ^{132}Te introduit sous forme de tétrachlorure de tellure dans un milieu organique. Les produits de radiosynthèses sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les conséquences chimiques des désintégrations radioactives spontanées ont fait l'objet de beaucoup moins de travaux que les effets chimiques associés aux transformations nucléaires provoquées par les neutrons ou des particules accélérées. Pourtant les processus spontanés donnent naissance à des atomes ou des ions doués d'une énergie élevée, bien supérieure à celle atteinte par des méthodes d'excitation courantes. Tandis que les atomes issus d'une transformation provoquée sont créés avec une énergie cinétique de recul élevée, les atomes formés au cours d'une désintégration radioactive (exception faite des désintégrations avec émission d'une particule α), acquièrent leur énergie principalement sous forme d'excitation, et peuvent être le siège d'une ionisation multiple. L'origine de cette énergie peut être diverse ([1]), mais dans le cas d'une désintégration β-γ qui nous intéresse ici, seules interviennent la désorganisation du cortège électronique et la conversion interne du rayonnement γ. Le premier phénomène, lié à la brusque variation de la charge nucléaire et au caractère adiabatique de la désintégration β, entraîne un ébranlement (« shake-off ») de l'atome. Serber et Snyder ([2]) ont calculé l'importance de ce phénomène et évalué à une centaine d'électrons-volts l'excitation d'un atome de Z moyen formé au cours d'une désintégration β. La conversion interne du rayonnement γ peut déclencher une cascade de transitions avec effet Auger, pour conduire à un ion à charge élevée.

Lorsque l'atome formé est lui-même radioactif, son sort final peut être déterminé à l'aide de méthodes radiochimiques. Le système ^{132}Te-^{132}I remplit cette condition et se prête bien à l'étude des effets chimiques consécutifs à une désintégration β ([3]). Nous exposons dans cette Note les premiers résultats qualitatifs sur la réactivité chimique de l'iode « naissant » formé par désintégration de ^{132}Te en milieu organique.

Technique expérimentale ([4]). — Le tétrachlorure de ^{132}Te est préparé par action directe du chlore sur le tellure précipité par le chlorure stanneux à partir d'une solution initiale de tellurite de sodium radioactif. Le tétrachlorure de tellure est soluble dans un certain nombre de liquides organiques, et quelques heures après la dissolution une fraction de la solution est injectée dans un chromatographe en phase gazeuse dont le détecteur est suivi d'un compteur proportionnel selon la technique décrite par Wolfgang et Rowland ([5]). Les iodures formés par radiosynthèses sont

détectés uniquement par leur radioactivité, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des entraîneurs. Les courbes de la figure sont des exemples typiques de radiochromatogrammes de composés marqués à ^{132}I formés dans différentes solutions organiques de tétrachlorure de tellure.



Radiochromatogrammes de solutions de tétrachlorure de ^{132}Te
dans le toluène et les alcools méthylique, éthylique, propylique et butylique.
Phase stationnaire : huile de silicone.
Longueur de la colonne : 1 m. Gaz vecteur : He.
Température : 86° pour les alcools, variable de 66 à 150° pour le toluène.

Résultats. — La réactivité chimique de ^{132}I se manifeste aussi bien par des réactions d'échange isotopique et de substitution, que par des réactions entraînant des ruptures moléculaires. C'est ainsi que l'échange isotopique avec l'iodobenzène atteint une valeur de 40 % en quelques heures dès la température ordinaire, alors qu'il est bien connu que cet échange ne se fait que très lentement dans les conditions habituelles [(6), (7)]. La diversité des réactions de rupture et de substitution est mise en évidence

par les chromatogrammes de toluène et de divers alcools mis en contact avec le tétrachlorure de tellure, alors qu'en milieu benzénique il se forme uniquement de l'iodobenzène. Dans le cas des alcools, comme le montre la figure, la rupture affecte principalement la liaison C—C de l'atome de carbone du groupement fonctionnel. Cette règle se vérifie également dans le cas de l'alcool isopropylique qui conduit essentiellement à de l'iodure de méthyle. Le rendement organique total de ^{132}I varie entre 40 et 50 %.

Ces résultats rejoignent ceux de Halpern [8] dont nous avons eu connaissance récemment. Halpern a comparé les rendements organiques de ^{131}I et ^{132}I formés par désintégration de tétrachlorure de ^{131}Te et ^{132}Te dans le toluène, et a trouvé une réactivité supérieure pour l'iode de masse 132. Cependant la distribution des produits formés, établie par distillation après addition d'entraîneurs, diffère de celle déterminée par la technique de radiochromatographie en phase gazeuse.

L'iode « naissant » permet ainsi la synthèse de molécules marquées par ^{132}I malgré sa courte période (2, 3 h), et avec une très grande activité spécifique.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) D. L. Baulch et J. F. Duncan, *Quart. Rev.*, 12, 1958, p. 133.
(2) R. Serber et H. S. Snyder, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 152.
(3) B. C. Cummiskey, W. H. Hamill et R. R. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 205.
(4) F. J. Keneshea et M. Kahn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5254.
(5) R. Wolfgang et F. S. Rowland, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 903.
(6) S. May, Note C. E. A. n° 264, 1958.
(7) R. J. Manno et W. H. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 807.
(8) A. Halpern, Rapport n° 302/V, Institut de Recherches nucléaires, Varsovie, 1962.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Fonctions d'ondes du ferricyanure de potassium.* Note (*) de M. **Jean Hue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les électrons magnétiques des ferricyanures ont des fonctions d'ondes plus étendues que l'ion Fe^{+++}. L'influence de cette délocalisation de la charge doit se répercuter sur la relaxation paramagnétique, pour cette dernière étude la connaissance des états stationnaires du système est nécessaire. Dans cette Note nous calculons explicitement les fonctions au deuxième ordre dans le champ magnétique.

1. Dans un site cubique, les états d se séparent ([1]) : (d_γ) doublement dégénéré, (d_ε) triplement dégénéré (séparés par une énergie Δ) dans un complexe octahédral [$K_3Fe(CN)_6$] le triplet est le plus bas, de plus Δ est si grand que les d_γ sont vides. Les cinq électrons se répartissent entre les six états de la couche d_ε, le problème se ramène à celui d'un trou magnétique.

D'autre part, le résultat des mesures de g conduit à prendre comme fonctions d'ondes des combinaisons d'orbitales d_ε et d'orbitales π des (C. N.) [([2]), ([3])].

2. Soient des orbitales moléculaires $|\,XY\rangle$ (symétrie des fonctions $d_{x,y}$), V un potentiel cristallin qui lève la dégénérescence de $|\,XY\rangle$, A, B, C ses valeurs propres; $|\,a\rangle$; $|\,b\rangle$; $|\,c\rangle$, ses fonctions propres :

$$|a\rangle = l_{zz}|XY\rangle + l_{zx}|YZ\rangle + l_{zy}|YZ\rangle; \qquad V|a\rangle = A|a\rangle.$$

Bleaney a montré ([2]) que, par un choix convenable des axes de références, la matrice de l'opérateur L peut être rendue indépendante de la forme de V et, de plus, les l_{ij} sont les cosinus directeurs des axes de g par rapport aux axes cubiques. La matrice de L (et du couplage spin-orbite) exprimée dans la base des orbitales moléculaires $|\,XY\rangle$ est proportionnelle à celle du même opérateur prise dans la base des états d_{xy}, des états d_ε (c'est une conséquence de leur transformation identique dans les opérations du groupe cubique) :

$$\langle XY|L|ZX\rangle = k_{xy,zx}\langle d_{xy}|L|d_{zx}\rangle.$$

Une simplification supplémentaire est de prendre la matrice k égale à un scalaire. On définit la base

$$|a\rangle; \qquad |b_+\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}|b+ic\rangle; \qquad |b_-\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}|b-ic\rangle$$

qui diagonalise L_z (o; $-k$; k). Enfin on introduit le spin, en posant

$$|a\rangle|+\rangle = a^+\rangle; \qquad |b_+^\pm\rangle = |b_+\rangle|\pm\rangle; \qquad |b_-^\pm\rangle = |b_-\rangle|\pm\rangle.$$

Après introduction du couplage spin-orbite ζ' L.S' on doit diagonaliser

$$\mathcal{H} = V + \zeta' L.S.$$

3. Pour cela on prend une combinaison linéaire des différents vecteurs $|a^+\rangle$, ...,

$$U_i = \alpha_i |\alpha^+\rangle + \beta_i |b^-_+\rangle + \gamma_i |b^-_-\rangle + \alpha'_i |a^-\rangle + \beta'_i |b^+_+\rangle + \gamma'_i |b^+_-\rangle.$$

La matrice de $\mathcal{H}$ est du sixième ordre, elle se factorise en deux du troisième, chacune ayant le même polynome caractéristique ([2]). Chaque racine du polynome complet est donc double et les niveaux sont doublement dégénérés conformément au théorème de Kramers. Pour effectuer une application les niveaux A, B, C doivent être déterminés. Mais au préalable définissons les vecteurs de base dans chaque espace à deux dimensions d'une manière qui sera utile dans la suite.

Les vecteurs ψ_2 et ψ_1 de composantes $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, 0, 0, 0)$ et $(0, 0, 0, \alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1)$ sont linéairement indépendants et, de plus, ils correspondent dans l'opération de renversement du temps. En effet, si l'on applique à l'un d'eux, par exemple, l'opérateur θ de Wigner qui prend ici la forme $\theta = is_y K$ (s_y, matrice de Pauli; $K\varphi = \varphi^*$), on obtient

$$\begin{aligned}\theta\psi_2 &= is_y K \{ \alpha_1 |a^+\rangle + \beta_1 |b^-_+\rangle + \gamma_1 |b^-_-\rangle \} \\ &= is_y \{ \alpha_1 |a^+\rangle + \beta_1 |b^-_-\rangle + \gamma_1 |b^-_+\rangle \} = -\alpha_1 |a^-\rangle + \gamma_1 |b^+_+\rangle + \beta_1 |b^+_-\rangle.\end{aligned}$$

Ce vecteur $\theta\psi_2$ a ses composantes proportionnelles à ψ_1, comme on le vérifie aisément à l'aide des expressions de α_i en fonction de A, B, C, ζ'.

Les ψ_1, ψ_2 définissent le sous-espace λ_1, et sont des états conjugués de Kramers.

La dégénérescence est levée au premier ordre par l'hamiltonien Zeemann; les mesures de g donnent les valeurs suivantes des α pour le doublet fondamental : $\alpha_1 \approx 2^{-1/2}$; $\beta_1 \approx 2^{-1/2}$; $\gamma_1 \approx -3.10^{-2}$.

Les équations vérifiées par les α donnent, dans ce cas :

$$(1)\quad A - \lambda_1 + \zeta' . 2^{-\frac{1}{2}} = 0; \qquad 2^{-\frac{1}{2}}\zeta' + [2^{-1}(B + C + \zeta') - \lambda_1] + 2.2^{-\frac{1}{2}}(B - C)\gamma_1 = 0.$$

$$(3)\quad 2.2^{-\frac{1}{2}}(B - C) + [2^{-1}(B + C - \zeta') - \lambda_1]\gamma_1 = 0.$$

En première approximation on peut négliger γ_1; on fait un changement d'origine dans les énergies ce qui permet de poser $A = 0$; on obtient

$$\lambda_1 = 2^{-\frac{1}{2}}\zeta', \qquad B - C = 0, \qquad B = C = -2^{-1}\zeta'.$$

La variation des susceptibilités principales confirme les valeurs voisines de B et C (deux des trois courbes sont voisines l'une de l'autre). A l'aide des relations entre les coefficients et les racines du polynome caractéristique nous obtenons les deux autres racines $-\zeta'$; $-2^{-1/2}\zeta'$; résultats énoncés dans ([2]). Les valeurs de A, B, C sont assez nettement différentes de celles de ([3]). Remarquons que l'équation (3) permet aussi d'estimer la différence

$$B - C \approx 6(1 + \sqrt{2}).10^{-2}.\zeta'.$$

Enfin en seconde approximation l'hamiltonien Zeeman va superposer les ψ_j. La matrice de perturbation est anti-symétrique et chaque état ψ est superposé seulement à deux autres états. Un élément typique de la matrice est

$$^{1}S_{4,2} = \mu_0 H [\alpha_2 \alpha_1 - \beta_2 (1 + k) + \gamma_2 \gamma_1 (k - 1)] (h \omega_{24})^{-1}.$$

Les probabilités des transitions induites par les vibrations du cristal seront calculées à l'aide de ces dernières fonctions.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) V. VLECK, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 803-807.
(2) BLEANEY et O'BRIEN, *Proc. Phys. Soc.*, 69, 1955, p. 1216.
(3) BRAY, BROWN et KIEL, J. Hopkins University, Tech. Rep. A. F. 90.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,* B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques sels chromiques en solution aqueuse.* Note de Mme **Marie-Élisa Cohen-Nordmann**, présentée par M. Georges Champetier.

Les études sur les solutions aqueuses des complexes organiques du chrome trivalent fournissent souvent des résultats difficiles à interpréter. Parmi les raisons qui sont à l'origine de ces difficultés figure en premier lieu le manque de connaissances précises sur la constitution des solutions de sels chromiques eux-mêmes en solution aqueuse. Les travaux à ce sujet ne manquent cependant pas, mais le plus souvent les auteurs, en particulier les chimistes des industries du cuir, n'ont pas établi de corrélation suffisante entre les différentes méthodes d'étude, par exemple entre les valeurs du pH ou de la conductibilité des solutions chromiques et leurs spectres d'absorption.

Nous avons repris à 20°C l'étude des solutions aqueuses du chlorure chromique vert, dit sesqui, et du nitrate de chrome cristallisé (produits Riedel-de Haën purs cristallisés que nous avons fait recristalliser), en utilisant simultanément les mesures potentiométriques du pH et la détermination des spectres d'absorption dans le visible. La détermination de la teneur en Cr III des solutions a été faite par la méthode de Feigl [1].

Toute étude sur les solutions aqueuses de sels chromiques se heurte à l'évolution qu'elles subissent avec le temps; cette évolution, appelée souvent « vieillissement », est due à la participation aux équilibres de molécules d'eau et elle est très lente; elle conduit à la formation de cations chromiques complexes du fait seul de la dissolution du sel dans l'eau.

Nous avons constaté que la présence de sels neutres à des concentrations élevées par rapport à la teneur en Cr III permettait d'obtenir des solutions dans lesquelles l'équilibre est atteint plus rapidement. Nous avons utilisé des solutions à environ 2.10^{-2} at-g Cr III au litre dans des solutions salines 1 M : (*a*) chlorure chromique dans $NaClO_4$, (*b*) chlorure chromique dans NaCl, (*c*) nitrate chromique dans $NaNO_3$.

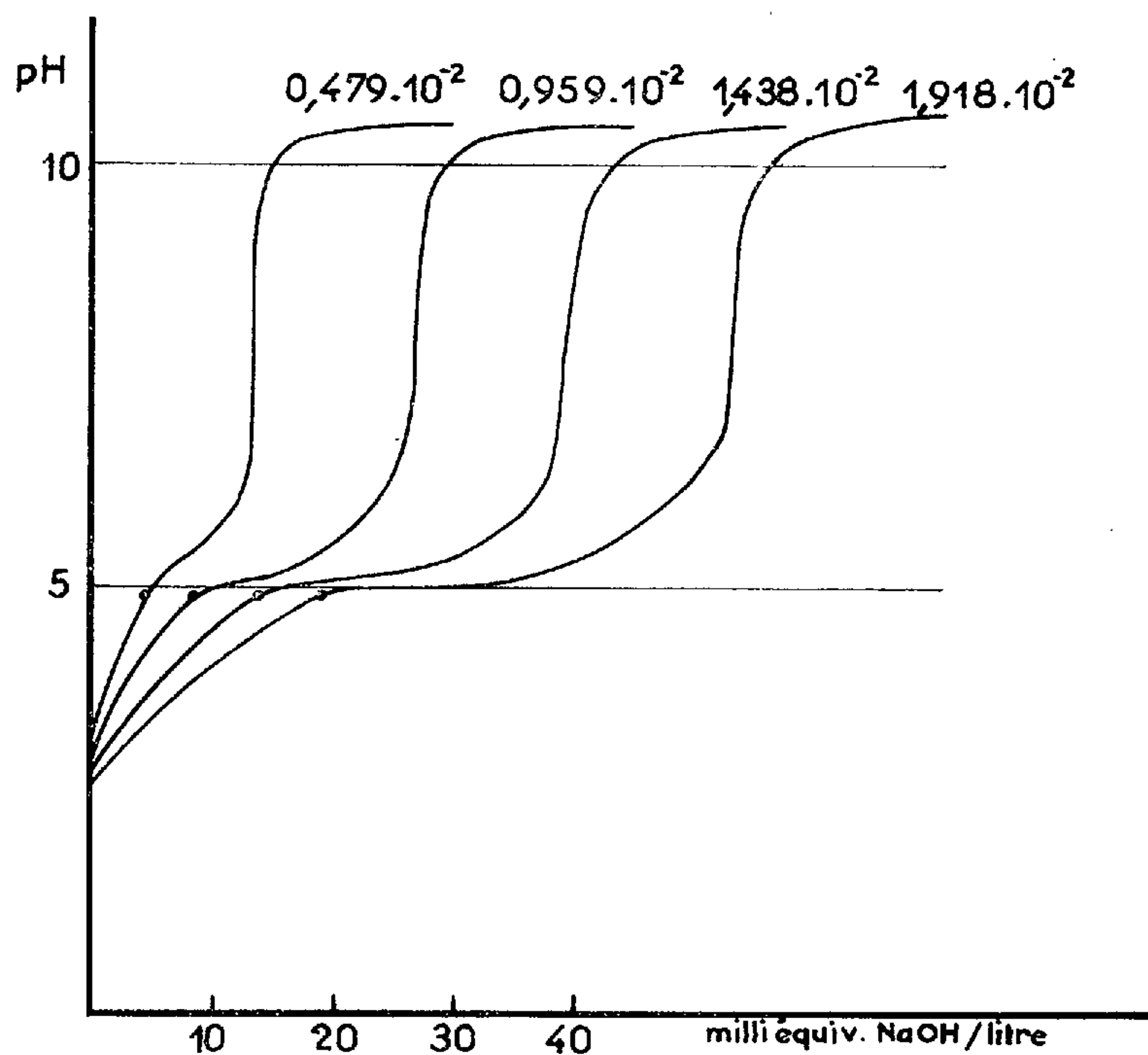
Au bout de 3 jours, les trois solutions sont devenues violettes; elles sont alors complètement stabilisées, au point que leurs spectres d'absorption dans la région 350-750 mμ peuvent se superposer à plusieurs semaines d'intervalle. Elles présentent les deux bandes connues des sels chromiques dont les maximums sont à :

	Bande I.	Bande II.
(*a*)	415 mμ	585 mμ
(*b*)	415 »	585 »
(*c*)	410 »	575 »

Par dilution de ces solutions, respectivement au moyen de solutions 1 M de $NaClO_4$, NaCl et $NaNO_3$, on observe que les maximums se déplacent

légèrement, déplacement particulièrement sensible pour la bande I, ce qui semble indiquer une nouvelle action des molécules d'eau sur le cation chromique.

Nous avons suivi, pour différentes dilutions de (*a*), (*b*) et (*c*), les variations de pH (pH-mètre Tacussel) en fonction du nombre de milliéquivalents de soude dissoute dans les solutions salines correspondantes; la concentration des solutions de soude était suffisamment élevée pour que les variations de volume en cours de titrage soient négligeables. La valeur du pH croît d'abord assez rapidement; puis la solution devient verte; le pH passe par la valeur 4,9; à partir de cette valeur, la pente de la courbe représentant le pH en fonction de la quantité de soude versée diminue et l'hydroxyde chromique commence à précipiter; la précipitation est terminée pour une valeur du pH supérieure à 10.



SOLUTION (a)

Nous avons déterminé la quantité de soude nécessaire pour obtenir le pH 4,9 pour différentes dilutions de (*a*), (*b*) et (*c*) et calculé le nombre $\bar{n}$ correspondant d'équivalents de soude par atome-gramme de Cr III :

(*a*)			(*b*)			(*c*)		
conc × 10² en at-g Cr.	méquiv NaOH par litre.	$\bar{n}$	conc × 10² en at-g Cr.	méquiv NaOH par litre.	$\bar{n}$	conc × 10² en at-g Cr.	méquiv NaOH par litre.	$\bar{n}$
1,918	19,02	0,99	1,886	16,16	0,85	2,00	17,94	0,89
1,438	13,64	0,95	1,414	12,12	0,85	1,50	13,29	0,88
0,959	9,50	0,99	0,943	8,08	0,86	1,00	8,63	0,86
0,479	4,75	0,99	0,471	4,04	0,85	0,50	4,31	0,86

L'addition de soude détruit l'équilibre de (*a*), (*b*) et (*c*); cependant si, dès l'obtention des solutions à pH 4,9, nous faisons leur spectre d'absorption, nous constatons pour toutes les solutions et toutes les dilutions, que le maximum de la bande I est à 430 mμ. Ces solutions suivent toutes les trois la loi de Lambert-Beer; les solutions (*a*) et (*c*) ont exactement le même coefficient d'absorption, égal à 2 900 pour 430 mμ; il est égal à 2 640 pour (*b*).

En conclusion, il est probable que les solutions (*a*), (*b*) et (*c*), amenées à pH 4,9, contiennent le même cation complexe, caractérisé par le maximum 430 mμ pour la bande I. Ce cation correspond, dans le cas où le sel neutre est $NaClO_4$, à l'addition d'un équivalent de soude par atome-gramme de chrome; dans le cas où le sel neutre est $NaNO_3$, la quantité de soude utilisée est inférieure à 1 équiv; le spectre d'absorption étant exactement le même que pour (*a*), il est vraisemblable que dans la solution de nitrate de sodium, il existe déjà avant l'addition de soude, une faible quantité d'ion chromique hydroxylé qui ne se produit pas dans la solution de $NaClO_4$. Le phénomène est encore plus marqué dans la solution de NaCl. Le cation chromique complexe formé à pH 4,9 et dont le spectre a pour maximum 430 mμ paraît correspondre à l'ion $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$, ion dont J. I. Aznarez et J. V. Vinadé ([2]) avaient montré l'existence dans les solutions de sulfate chromique par titrage conductimétrique par la soude. Il est intéressant de constater que P. J. Elving et B. Zemel ([3]), dans leurs études des ions chloroaquochromiques en milieu très acide, ont trouvé que le maximum pour la bande I du spectre d'absorption de l'ion $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ était également à 430 mμ; la forte acidité à laquelle ils ont travaillé déplace la bande II vers les grandes longueurs d'onde.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) F. Feigl et coll., *Z. anal. Chem.*, 80, 1930, p. 5.

([2]) J. I. Aznarez et J. V. Vinadé, *An. real. Espan. Fiz. y Chim.*, 52 B, 1956, p. 331.

([3]) P. J. Elving et B. Zemel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1281.

(*Laboratoire de Chimie propédeutique, Faculté des Sciences, Centre d'Orsay.*)

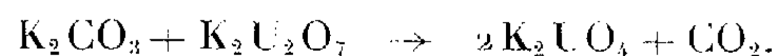
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux chlorouranates et uranyle-chlorure de potassium.* Note de M. **Jacques Lucas**, transmise par M. Louis Hackspill.

Le gaz chlorhydrique réagit sur le monouranate et les polyuranates de potassium; on obtient en fin de réaction des uranyle-chlorures de potassium de formule : $K_2UO_2Cl_4$, $K_2(UO_2)_2Cl_6$, $K_2(UO_2)_3Cl_8$ et $K_2(UO_2)_4Cl_{10}$. Le diuranate et le triuranate de potassium, par cette attaque chlorhydrique, conduisent intermédiairement aux chloro-uranates : $K_2U_2O_5Cl_4$ et $K_2U_3O_8Cl_4$.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré comment on passait des uranyloxysels $K_2UO_3Br_2$ et $K_2UO_3Cl_2$ aux uranyle-halogénures correspondants. Cette étude a été étendue aux uranates de potassium dont la réactivité vis-à-vis du gaz HCl nous a permis d'isoler de nouveaux sels complexes.

1. *Préparation des uranates de potassium.* — Efremova et ses collaborateurs [2] ont précisé les conditions de préparation des uranates de potassium : ils font réagir le carbonate de potassium sur les oxydes UO_3 ou U_3O_8. Nous avons repris cette étude à partir du diuranate $K_2U_2O_7$ obtenu par précipitation d'une solution de sel d'uranyle par la potasse puis séchage sous vide à 500°C.

a. Le diuranate réagit vers 550°C à l'air avec K_2CO_3 pour donner le monouranate suivant le schéma



$$K_2CO_3 + K_2U_2O_7 \rightarrow 2K_2UO_4 + CO_2.$$

La réaction, suivie à la thermobalance (*fig.*), est totale après 60 h de chauffe à 900°C.

b. Le triuranate $K_2U_3O_{10}$ est préparé par chauffage sous courant d'oxygène à 800°C d'un mélange stœchiométrique $UO_3 + K_2U_2O_7$.

c. Le tétrauranate $K_2U_4O_{13}$ a déjà été obtenu par nous [1] par action à 1000°C de l'oxygène sur l'uranyloxysel $K_2UO_3Cl_2$.

2. *Action du gaz chlorhydrique sur les uranates de potassium.* — Le monouranate K_2UO_4 est attaqué dès 300°C par le gaz HCl avec substitution de 2 atomes d'oxygène par 4 atomes de chlore :



$$K_2UO_4 + 4HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + 2H_2O.$$

La réaction est totale et conduit sans intermédiaire à l'uranyle-tétrachlorure de potassium. Elle constitue une nouvelle voie d'accès à ce dernier composé.

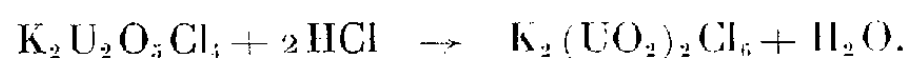
A partir du diuranate, on isole successivement deux composés :

— Dans une première phase de la réaction, dès 240°C, 2 atomes d'oxygène sont substitués :



$$K_2U_2O_7 + 4HCl \rightarrow K_2U_2O_5Cl_4 + 2H_2O;$$

— puis à partir de 350°C :



$$K_2U_2O_5Cl_4 + 2HCl \rightarrow K_2(UO_2)_2Cl_6 + H_2O.$$

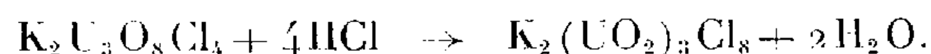
Le triuranate $K_2U_3O_{10}$ réagit suivant un schéma analogue :

— à 210°C :



$$K_2U_3O_{10} + 4HCl \rightarrow K_2U_3O_8Cl_4 + 2H_2O;$$

— à 310°C :



$$K_2U_3O_8Cl_4 + 4HCl \rightarrow K_2(UO_2)_3Cl_8 + 2H_2O.$$

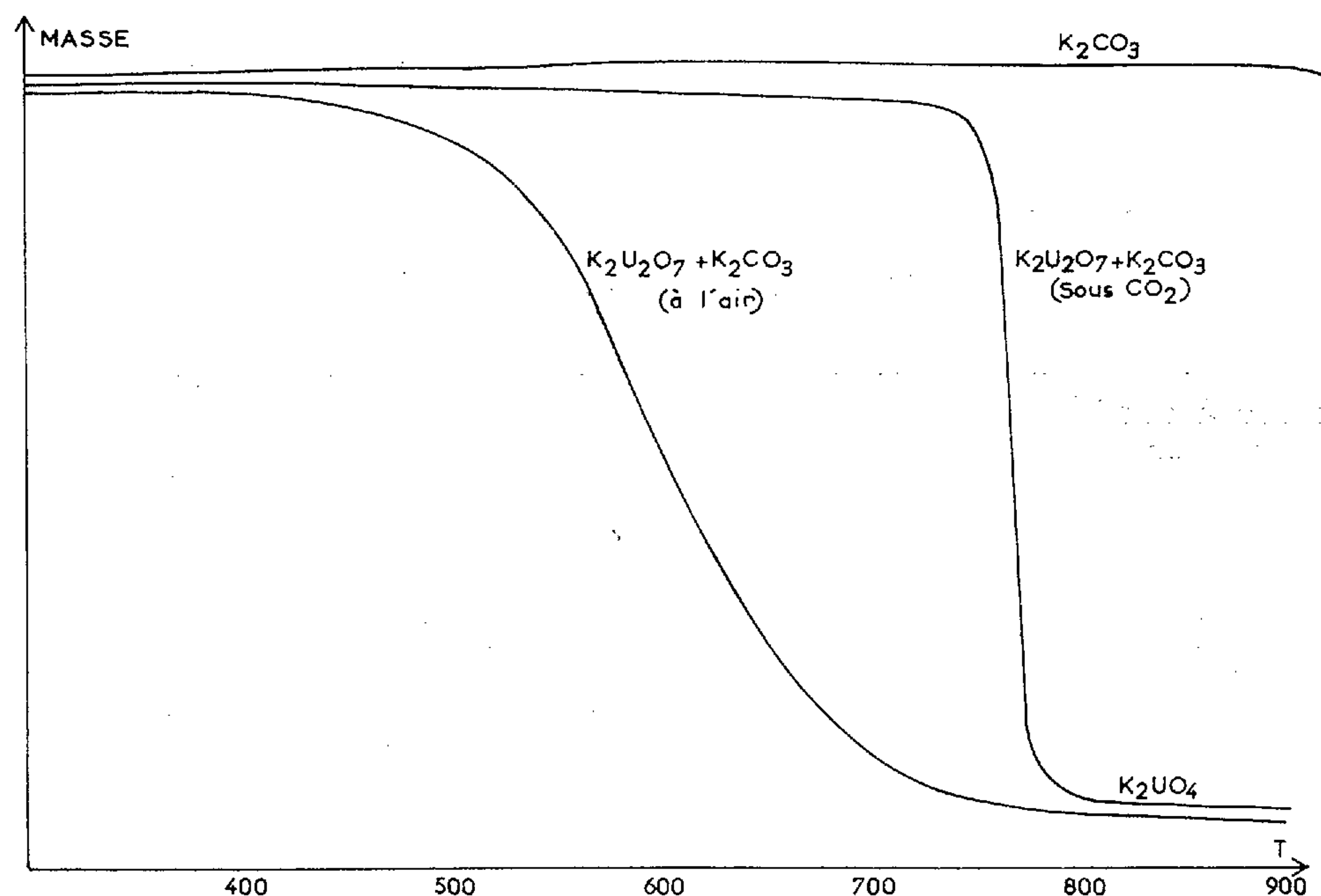
Enfin le tétrauranate de potassium est attaqué par le gaz chlorhydrique dès 300°C. Aucun composé intermédiaire n'a pu être isolé et l'on obtient finalement un uranyle-chlorure selon



$$K_2U_4O_{13} + 10HCl \rightarrow K_2(UO_2)_4Cl_{10} + 5H_2O.$$

Toutes ces réactions sont totales; aussi les formules chimiques sont-elles déterminées par la variation de poids des solides entre début et fin de réaction; elles sont confirmées par l'analyse chimique.

Ces divers composés sont caractérisés par leurs spectres de diffraction X.



3. *Propriétés des chlorouranates et des uranyle-chlorures de potassium.* — Ces composés peuvent se classer en deux séries distinctes qui ont pour terme commun $K_2UO_2Cl_4$.

1° Les sels $K_2UO_2Cl_4$, $K_2U_2O_5Cl_4$ et $K_2U_3O_8Cl_4$ apparaissent comme des composés de substitution des uranates qu'on peut écrire $K_2[(UO_2)O_2]$, $K_2[(U_2O_5)O_2]$ et $K_2[(U_3O_8)O_2]$.

Les composés $K_2U_2O_5Cl_4$ et $K_2U_3O_8Cl_4$ sont, à notre connaissance, les seuls où apparaissent les ions $U_2O_5^{++}$ et $U_3O_8^{++}$ quoique complexés. Ils préexistent sans doute dans le diuranate et le triuranate. L'existence de ces ions en solution est signalée par de nombreux auteurs ([3]).

Le sel $K_2UO_2Cl_4$ est très soluble dans l'eau; la solution présente un maximum d'absorption à 4150 Å. De même $K_2U_2O_5Cl_4$ est soluble dans l'eau; la solution jaune paille est très absorbante dans le visible avec un maximum à 4 250 Å.

D'après Sutton ([4]), les bandes situées à 4150 et 4 250 Å seraient caractéristiques respectivement des ions UO_2^{++} et $U_2O_5^{++}$. Nous admettons donc que $K_2U_2O_5Cl_4$ se dissocie dans l'eau en donnant des ions $U_2O_5^{++}$.

Le sel $K_2U_3O_8Cl_4$ est peu soluble dans l'eau, en raison de l'étroite zone de pH où existe l'ion $U_3O_8^{++}$.

Ces trois composés fixent facilement la vapeur d'eau atmosphérique pour donner les hydrates : $K_2UO_2Cl_4, 2H_2O$, $K_2U_2O_5Cl_4, 4H_2O$ et $K_2U_3O_8Cl_4, 6H_2O$.

Le nombre de molécules H_2O est proportionnel au nombre d'ions uranyle UO_2^{++} contenus dans le groupement polyuranyle. Nous pensons en effet, que les ions $U_2O_5^{++}$ et $U_3O_8^{++}$ seraient formés d'ions UO_2^{++} réunis par des ponts oxygène : ceux-ci seront détruits dans la deuxième phase de l'attaque chlorhydrique.

Les sels $K_2U_2O_5Cl_4$ et $K_2U_3O_8Cl_4$ se décomposent sans fondre au-dessus de 400°C; on obtient, avec départ de chlore, du chlorure de potassium et un mélange d'oxydes d'uranium.

2° Les sels $K_2UO_2Cl_4$, $K_2(UO_2)_2Cl_6$, $K_2(UO_2)_3Cl_8$ et $K_2(UO_2)_4Cl_{10}$ apparaissent comme des combinaisons de chlorure de potassium et du chlorure d'uranyle : les formules peuvent s'écrire aussi : $UO_2Cl_2, 2KCl$, $UO_2Cl_2, 1KCl$, $3UO_2Cl_2, 2KCl$ et $2UO_2Cl_2, 1KCl$.

Les trois composés les moins riches en KCl sont très solubles et très hygroscopiques; leur hydratation à l'air conduit à des produits déliquescents. Ils se décomposent après fusion au-dessus de 500°C en donnant de l'uranyle-tétrachlorure de potassium et du chlorure d'uranyle qui se sublime ou se décompose.

Le composé $K_2UO_2Cl_4$ se distingue des autres sels par sa grande stabilité puisque, fondant vers 280°C, il n'est pas encore décomposé à 900°C. L'étude systématique du binaire $KCl-UO_2Cl_2$ est en cours.

([1]) J. Prigent et J. Lucas, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 474.

([2]) K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, Yu P. Simanov et Vikt. I. Spitzsn, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 1057.

([3]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, XV, fasc. 1, 1960, p. 581.

([4]) J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, Sup. n° 2, 1949, p. 275.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de* N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*alcoyl ou aryl amides*. Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Jacques Van Overbèke**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les chlorures et anhydrides d'acides réagissent en présence de base sur les α-aminotétrahydropyrannes. On obtient facilement des tétrahydropyrannylamides dont l'atome d'azote est complètement substitué.

Nous avons pu obtenir les N-(α-tétrahydropyrannyl) amides monosubstitués à l'azote [(I), R = H] par addition d'amides au Δ^2-dihydropyranne ou par amidolyse d'α-aminotétrahydropyrannes [1]; ces méthodes n'ont pas permis de préparer les dérivés complètement substitués à l'azote.



Il semblait possible d'obtenir les N-(α-tétrahydropyrannyl) N-alcoyl ou arylamides à partir des α-aminoépoxydes (II) à fonction amine non tertiaire. L'amidation par des esters méthyliques ou éthyliques ne fournit que de très faibles rendements en produits impurs; cette réaction, catalysée par le chlorure d'ammonium ou les alcoolates de sodium se produit à une température trop élevée qui entraîne la décomposition de l'aminoépoxyde.

Les chlorures et anhydrides d'acides transforment les α-aminotétrahydropyrannes (II) en tétrahydropyrannylamides (I) avec des rendements souvent excellents. Les sels de tétrahydropyrannylammonium n'étant pas stables, il faut évidemment salifier l'acide formé par une autre base (méthode Schotten-Baumann). En milieu anhydre la triéthylamine, plus basique que les aminoépoxydes, remplit parfaitement ce rôle. On peut également opérer en solution aqueuse basique; les α-aminotétrahydropyrannes sont suffisamment stables pour permettre leur amidation par les chlorures et anhydrides d'acides en présence d'une solution aqueuse de soude.

Nous avons donc utilisé les techniques suivantes :

Méthode (A). — L'anhydride d'acide en léger excès et la triéthylamine en solution benzénique sont ajoutés à l'aminoépoxyde en solution dans le benzène contenant un peu de triéthylamine; la réaction est effectuée entre 0 et 10° et terminée par chauffage à 60°. Si l'amide est peu soluble dans l'eau il suffit de laver à l'eau pour éliminer le sel de triéthylamine. Dans le cas contraire, on décompose ce sel d'ammonium par la soude, relargue l'amide par addition de CO_3K_2 et extrait au benzène.

Méthode (B). — Le chlorure d'acide (1,10 mole) en solution benzénique est introduit, en agitant, dans la solution refroidie d'aminoépoxyde et de triéthylamine dans le benzène; on abandonne 2 h à 0°,1 h à 20° (une nuit dans le cas de l'anilinotétrahydropyranne), filtre le chlorhydrate de triéthylamine et distille.

MÉTHODE (C). — L'anhydride d'acide (1,10 mole) et l'aminoépoxyde sont introduits séparément dans un mélange refroidi et violemment agité d'éther et de soude (2,20 mole) aqueuse à 35 %; l'aminoépoxyde est versé deux à trois fois plus vite que le chlorure d'acide. On abandonne 15 mn à froid, puis 30 mn à la température ambiante; on extrait à l'éther et distille.

MÉTHODE (D). On opère comme ci-dessus en remplaçant l'anhydride par le chlorure d'acide.

Les méthodes (A) et (B) qui utilisent un solvant anhydre sont évidemment les plus générales; elles fournissent des rendements en amide de 80 à 100 %. Les méthodes (C) et (D) ne donnent de bons résultats que lorsque l'aminoépoxyde réagit assez rapidement à froid. A l'exception du chlorure d'acétyle qui s'hydrolyse facilement, les chlorures d'acides [méthode (D)] fournissent de meilleurs résultats que les anhydrides d'acides [méthode (C)]; ces derniers réagissent trop lentement sur l'aminoépoxyde qui peut être en grande partie récupéré.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*méthyl acétamide*, $C_8H_{15}NO_2$: (A) 80 % (B) 84 %; (C) 99 %; (D) 54 %. $É_{0,6}$ 85°, $É_{13}$ 129,3-129°,5; $n_D^{21,5}$ 1,4759, $d_4^{21,5}$ 1,050. R. M. 42,19 (calculé 42,54).

Calculé %, C 61,12; H 9,62; N 8,91; trouvé %, C 61, 40; H 9,59; N 8,94.

L'hydrolyse en milieu hydroalcoolique N/5 en H Cl est effectuée en présence de 85 % de la théorie de dinitro-2.4 phénylhydrazine; après 1 h d'ébullition à reflux on a obtenu 83 % de dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'ω-hydroxypentanal et 70 % de méthylacétamide.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*allyl acétamide*, $C_{10}H_{17}NO_2$: (A) 85 %; (C) 17 % (on récupère 78 % de l'aminoépoxyde). $É_{0,8}$ 100°, $É_{10}$ 140°; $n_D^{20,2}$ 1,4861, d_4^{20} 1,035. R. M. 50,84 (calculé 51,31).

Calculé %, C 65,54; H 9,35; N 7,64; trouvé %, C 65,58; H 9,33; N 7,63.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*butyl acétamide*, $C_{11}H_{21}NO_2$: (A) 83 %; (C) 20 % (on récupère 42 % de butylaminotétrahydropyranne). $É_{0,8}$ 108,3-108°,5, $É_{14}$ 151,3-151°,5; n_D^{20} 1,4717, d_4^{20} 0,996. R. M. 56,00 (calculé 56,39).

Calculé %, C 66,29; H 10,62; N 7,03; trouvé %, C 66, 53; H 10,62; N 7,20.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*méthyl propionamide*, $C_9H_{17}NO_2$: (A) 80 %; (D) 72 %. $É_{10}$ 132-132°,5; n_D^{19} 1,4753, d_4^{19} 1,033. R. M. 46,72 (calculé 47,15).

Calculé %, C 63,12; H 10,01; N 8,18; trouvé %, C 63, 16; H 9,80; N 8,22.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*allyl propionamide*, $C_{11}H_{19}NO_2$: (B) 94,5 %; (D) 88 %. $É_{0,3}$ 90-90°,5, $É_{14}$ 142,5-143°; n_D^{17} 1,4853, d_4^{17} 1,028. R. M. 55,31 (calculé 55,92).

Calculé %, C 66,97; H 9,71; N 7,10; trouvé %, C 67,07; H 9,73; N 7,04.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*méthyl butyramide*, $C_{10}H_{19}NO_2$: (A) 88 %; (C) 87 %; (D) 86 %. $É_{1,5}$ 114,5-115°, $É_{9,5}$ 143,5-144°; n_D^{19} 1,4739, d_4^{19} 1,020. R. M. 51,07 (calculé 51,77).

Calculé %, C 64, 83; H 10,34; N 7,56; trouvé %, C 64,94; H 10,36; N 7,54.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*butyl butyramide*, $C_{13}H_{25}NO_2$: (A) 95,5 %; (D) 95,5 %. $É_{0,4}$ 110, 5-111°; n_D^{18} 1,4709, d_4^{18} 0,973. R. M. 65,27 (calculé 65,63).

Calculé %, C 68,68; H 11,08; N 6,16; trouvé %, C 68,43; H 11,07; N 6,20.

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*allyl caprylamide*, $C_{16}H_{29}NO_2$: (B) 83 %, (D) 92 %. $É_{0,3}$ 128-128°,5; n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 0,963. R. M. 78,63 (calculé 79,01).

Calculé %, C 71,86; H 10,93; N 5,24; trouvé %, C 71,91; H 10,81; N 5,25.

L'*hydrolyse* de cet amide a fourni l'ω-hydroxypentanal (82 % de dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 113°) et l'allylcaprylamide (86 %), F 25-25°,5, inchangé en mélange avec un échantillon authentique F 27-27°,5 (²)

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*méthyl benzamide*, $C_{13}H_{17}NO_2$: (B) 88 %; (D) 85 %. $É_{0,6}$ 133-133°,5; $n_D^{19,5}$ 1,5429, $d_4^{19,5}$ 1,108. R. M. 62,37 (calculé 62,03).

Calculé %, C 71,20; H 7,81; N 6,40; trouvé %, C 70,94; H 7,68; N 6,56.

Le *spectre* infrarouge présente à 1643 cm^{-1} la bande d'absorption qui correspond à la fréquence de valence des amides primaires disubstitués; les bandes 1602, 1578, 1490 et 1460 cm^{-1} signalent la présence du noyau benzénique. L'*hydrolyse* acide scinde cet amide en ω-hydroxypentanal (isolé pour 85 % à l'état de dinitro-2.4 phénylhydrazone) et N-méthyl-benzamide (86 %), F 77-77°,5, authentifié par fusion en mélange avec un échantillon de structure certaine [(³), (⁴)].

N-(*α-tétrahydropyrannyl*) N-*phényl benzamide*, $C_{18}H_{19}NO_2$: (B) 85 %; F 155-155°,5. Cristallise facilement du butanol-2.

Calculé %, C 76,84; H 6,81; N 4,98; trouvé %, C 76,20; H 6,87; N 4,94.

Après *hydrolyse* on a isolé l'ω-hydroxypentanal (84 %) et le benzanilide (59 %).

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(¹) C. GLACET et G. TROUDE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 681.
(²) E. T. ROE, J. M. STUTZMAN et D. SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3642.
(³) A. W. TITHERLEY, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 403.
(⁴) J. VON BRAUN, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 37, 1904, p. 284.

(*Laboratoire de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Montage permettant l'étude des défauts ponctuels dans les solides par diffusion des rayons X.* Note (*) de Mmes **Anne-Marie Levelut**, **Marianne Lambert** et M. **André Guinier**, présentée par M. Jean Wyart.

La sensibilité du montage est obtenue par augmentation de l'angle solide dans lequel on recueille l'énergie diffusée. Quelques expériences sur les alliages rendent compte des possibilités de l'appareillage.

Par diffusion centrale des rayons X il est possible de déceler à l'intérieur d'un solide des zones d'hétérogénéité de la densité électronique, lorsque ces zones sont suffisamment nombreuses et leur taille assez grande (comprise entre une dizaine et quelques centaines d'angströms) ([1]). A des zones plus petites correspond un pouvoir diffusant faible, et qui décroît lentement avec l'angle de diffusion; des défauts ponctuels, répartis au hasard dans un solide, donnent une diffusion d'intensité très faible et constante dans le réseau réciproque à la décroissance près du facteur de diffusion en fonction de l'angle (diffusion de Laue) ([2]). Cet effet très faible ne peut être décelé dans les conditions expérimentales habituelles : méthode photographique ou diffractomètre classique dans lequel le compteur reçoit, pour un angle de diffusion donné ε, l'énergie diffusée dans sa fenêtre d'entrée. Si nous recueillons toute l'énergie diffusée dans l'angle solide limité par les cônes de demi-angle ε et $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, nous augmentons ainsi la sensibilité dans le rapport $2\pi R/l$ (*fig.* 1); nous n'observons que des défauts n'ayant pas d'orientation particulière et répartis de façon isotrope dans le solide.

Un tel montage exige un faisceau de rayons X et un récepteur appropriés.

1° Un faisceau direct de faible ouverture, de section petite et circulaire et de plus monochromatique (pour permettre l'interprétation des résultats). La source de rayons X est le foyer ponctuel d'un tube scellé à anticathode de cuivre, dont nous utilisons le rayonnement K_α. Le monochromateur est une lame de fluorure de lithium à laquelle nous avons donné une double courbure, pour obtenir une image ponctuelle de la source ponctuelle ([3]). Un piège cylindrique de laiton P placé au foyer image du monochromateur arrête le faisceau direct. Deux fentes F_1 et F_2 limitent l'angle solide dans lequel il y a de la diffusion parasite.

2° Le détecteur doit avoir une grande surface réceptrice et une sensibilité constante sur toute sa surface. Ces conditions sont remplies par un compteur à scintillation. Le scintillateur est un cristal d'iodure de sodium activé au thallium, il éclaire un photomultiplicateur; à la sortie de celui-ci, un amplificateur linéaire et un sélecteur d'amplitude permettent de séparer la longueur d'onde utilisée de ses harmoniques et diminuent le bruit de fond du compteur. La surface utile du récepteur est comprise entre l'ombre

du piège et le bord du scintillateur. Des rondelles de différents diamètres permettent de limiter les angles de diffusion et d'avoir la courbe de l'énergie diffusée en fonction de l'angle; la précision sur les angles est médiocre mais l'énergie diffusée par les défauts que nous voulons observer varie

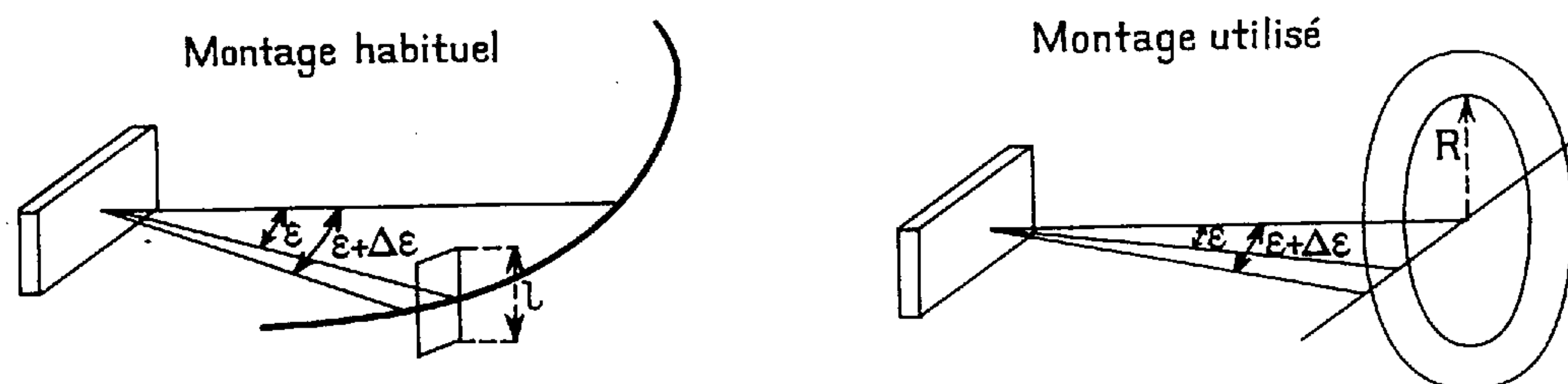


Fig. 1.

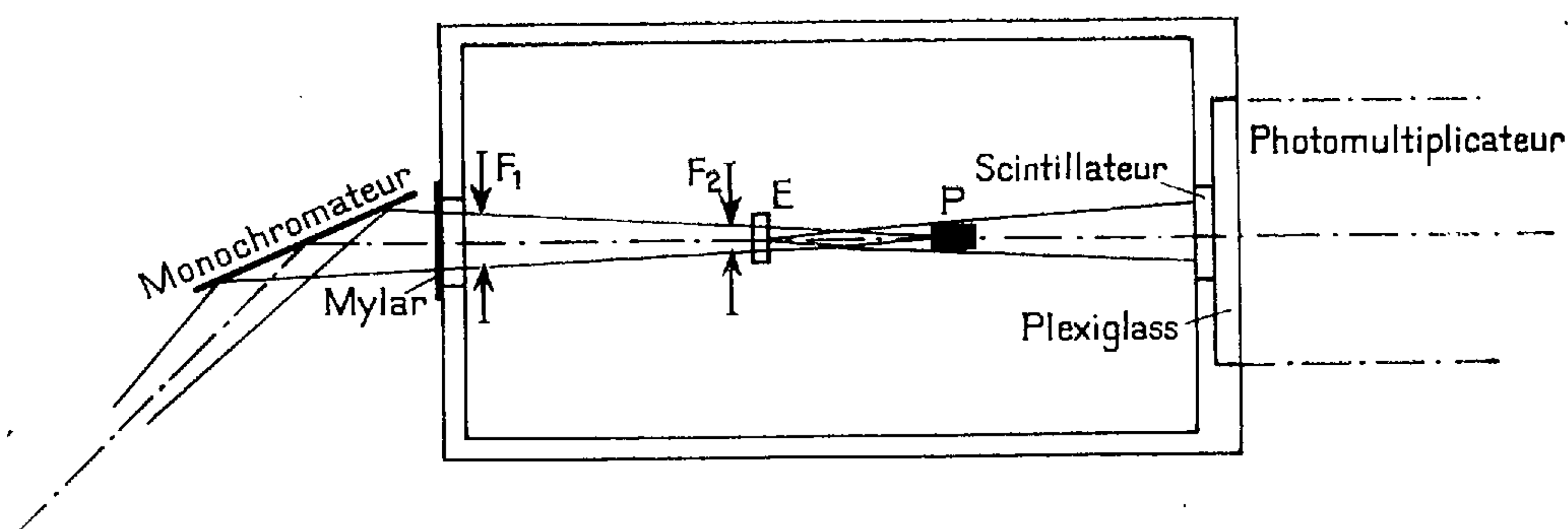


Fig. 2.

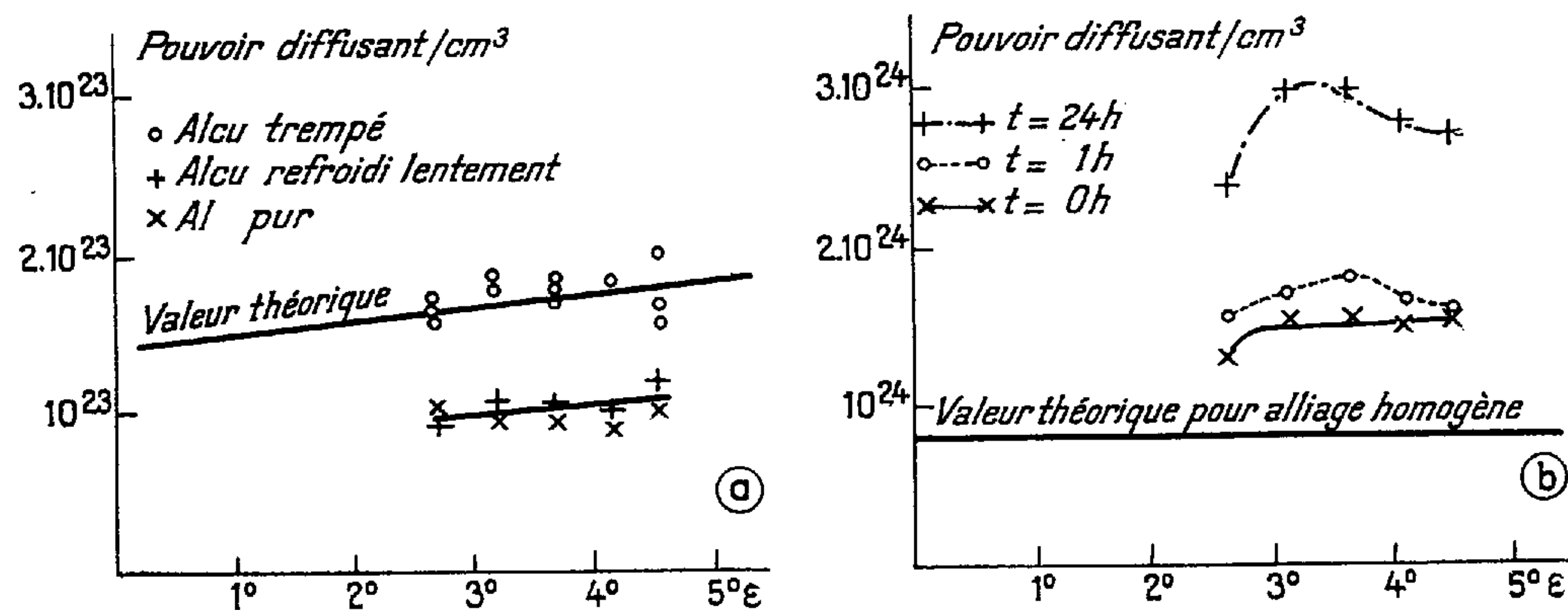


Fig. 3.

a, diffusion par AlCu; *b*, diffusion par AlZn
(*t* mesure le temps écoulé entre la réversion et la mesure).

lentement avec l'angle. En plaçant l'échantillon dans deux positions différentes, nous pouvons obtenir la courbe de diffusion entre 2°40′ et 4°40′ de 30′ en 30′ et entre 3°40′ et 6°20′ de 40′ en 40′. Si l'énergie diffusée est faible nous pouvons l'intégrer dans tout l'angle solide utile. Piège, fentes et scintillateur sont placés sous vide. Le rapport de l'énergie

parasite résiduelle à l'énergie du faisceau incident est alors de 10^{-7}, on peut donc espérer mesurer des énergies du même ordre.

Différentes expériences, destinées à étudier la sensibilité du montage, nous ont permis de vérifier la formule de Laue et d'étudier les hétérogénéités de structure d'un solide.

1° Nous avons étudié un alliage d'aluminium contenant 1 % de cuivre. Des mesures faites sur de l'aluminium pur permettent de tenir compte de l'effet Compton et de l'effet thermique. Le pouvoir diffusant d'un échantillon de cet alliage trempé depuis 400°C (température pour laquelle nous avons une solution solide homogène) (4) est en accord avec la formule théorique de Laue (*fig.* 3 *a*). Le pouvoir diffusant du même alliage refroidi en 15 jours de 400 à 200° est égal à celui de l'aluminium pur : le cuivre est entièrement précipité sous forme de particules trop grosses pour diffuser dans le domaine angulaire étudié.

2° Pour un alliage d'aluminium contenant 10 % de zinc, étudié dans un état métastable juste après la réversion des zones de Guinier-Preston (5), nous mesurons un pouvoir diffusant de $1{,}4 . 10^{-24}/\text{cm}^3$ alors que la valeur calculée par la formule de Laue est $0{,}77 . 10^{-24}/\text{cm}^3$: les atomes sont déjà groupés deux à deux en moyenne. Une heure après la réversion l'énergie n'est plus constante en fonction de l'angle et présente un maximum (*fig.* 3 *b*). Le même alliage étudié par les méthodes habituelles de diffusion centrale ne diffuse pas et ne semble évoluer qu'au bout de quelques mois.

Ce montage permet donc de distinguer entre défauts ponctuels et défauts non ponctuels mais encore petits. Pour les premiers, les mesures sont en accord avec la théorie de Laue. Lorsqu'il n'y a plus accord les mesures rendent compte du regroupement des défauts ponctuels.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) A. GUINIER et G. FOURNET, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, 1955.

(2) VON LAUE, *Ann. Physik*, 56, 1918, p. 497.

(3) D. R. CHIPMAN, *Rev. Sc. Inst.*, 27, n° 3, p. 164.

(4) E. H. WRIGHT et L. A. WILLEY, *Aluminium Binary Diagrams*, Technical Paper n° 15, Aluminium Company of America.

(5) R. GRAF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1544.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cinétique des solutions solides dominantes* K(Cl-Br) *formées initialement par compression des poudres cristallines, à température ordinaire.* Note (*) de M. **Raymond Hocart** et Mme **Aline Thrierr** (née **Sorel**), présentée par M. Jean Wyart.

Pour diverses concentrations molaires initiales, la fréquence statistique de la solution solide dominante obtenue par compression de grains de 10 à 20 μ est étudiée, après compression, au cours du temps et à température ordinaire. La variation de cette fréquence statistique s'exprime par un même type de fonctions mathématiques approchées, qu'il s'agisse de solutions solides riches en KCl ou riches en KBr. Les coefficients numériques dépendent de la composition.

Ayant précisé, dans une Note précédente [1] la variation au cours du temps du coefficient de dispersion affecté aux domaines de solutions solides, nous schématisons ci-dessous la cinétique de la solution solide dominante dans la pastille soustraite à la compression.

Les limites des concentrations molaires initiales sont, d'une part 0,75 KCl-0,25 KBr et d'autre part 0,75 KBr-0,25 KCl.

La composition molaire de la solution solide dominante ne varie pratiquement pas en fonction du temps. En revanche, il y a resserrement du domaine des solutions solides vers la concentration molaire modale et accroissement de la fréquence statistique de celle-ci.

Les déterminations réfractométriques relatives à la fréquence $f_{\max}$ de la solution solide dominante conduisent aux deux familles de courbes représentées sur les figures 1 et 2.

Dans un premier stade après pastillage, on a la relation expérimentale linéaire approchée

$$\log f_{\max} = k \log t + \text{Cte} \quad (\textit{fig. } 1).$$

Ultérieurement, l'ordonnée de la courbe de croissance reste constamment inférieure à celle de la droite initiale.

L'écart relatif $\Delta f_{\max}/f_{dr} = (f_{dr} - f_{\max})/f_{dr}$ étant défini par rapport à l'ordonnée f_{dr} de la droite initiale prolongée, le graphique

$$\log \frac{\Delta f_{\max}}{f_{dr}} = \varphi(\log t)$$

peut être schématisé approximativement par la succession de deux segments de droite, le premier de pente 1, le second de pente 1/2.

L'expression mathématique formelle approchée de ces résultats expérimentaux se déduit des conventions suivantes :

Aussitôt après pastillage, la vitesse de croissance de la solution solide dominante est du type

$$\frac{df_{\max}}{dt} = \frac{k}{t} f_{\max}, \qquad \text{d'où} \qquad f_{\max} = f_1 \exp(k \log_e t),$$

f_1 étant la fréquence de cette solution solide telle qu'on la détermine à la sortie de presse ($t = 1$; l'unité de temps utilisée ici correspond à 15 mn, ce qui est le repérage de la première analyse réfractométrique).

Ensuite, un effet de blocage partiel, représenté par le coefficient k', a lieu :

$$\frac{df_{\max}}{dt} = \left(\frac{k}{t} - k'\right) f_{\max}, \qquad \text{d'où} \qquad f_{\max} = f_1 \exp\left(k \log_e t - k' t\right) \quad (fig.\ 1).$$

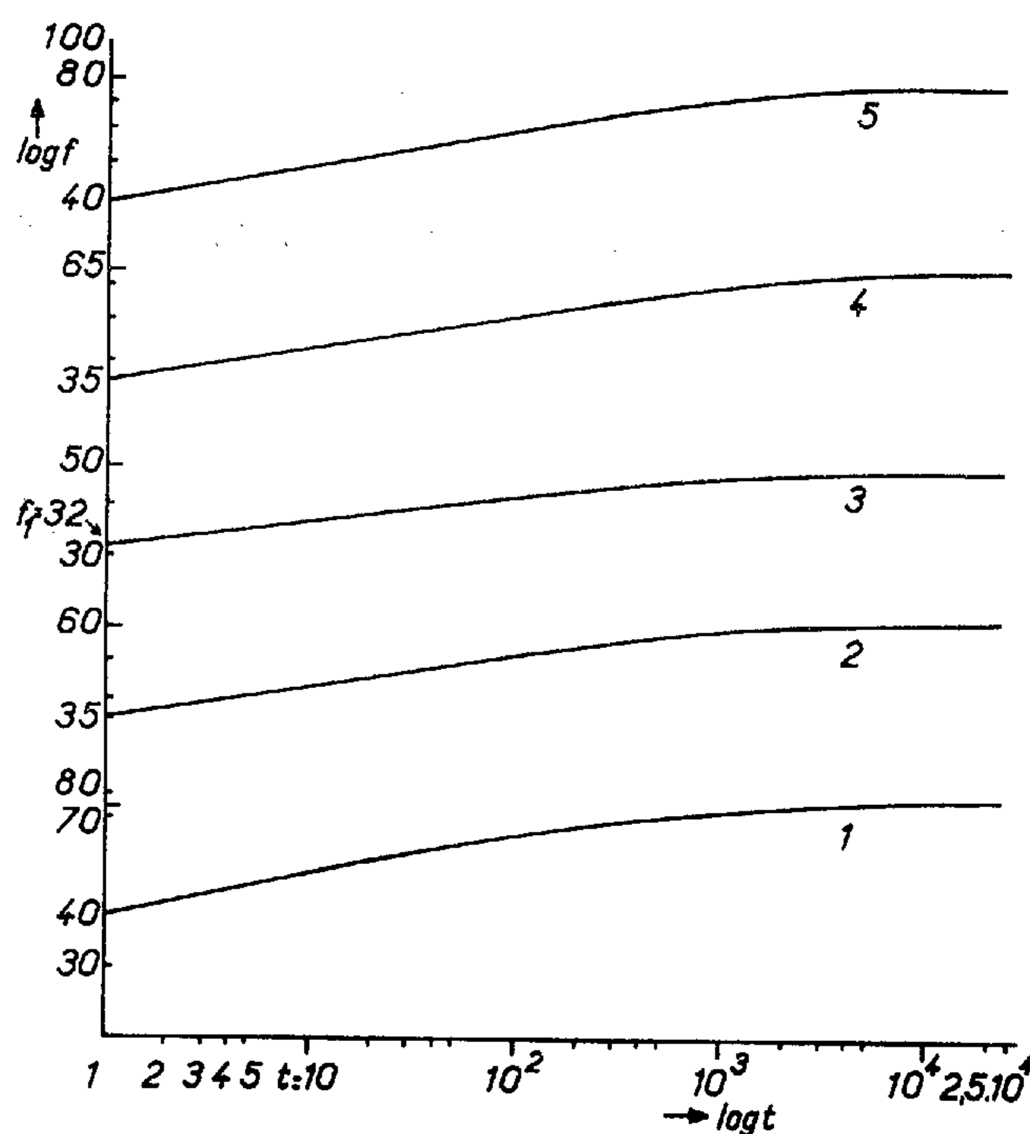


Fig. 1. — Représentation logarithmique de la fréquence statistique de la solution solide dominante, après compression, au cours du temps, à température ordinaire.

	Concentration molaire initiale.	Composition de la solution solide dominante (% mol KBr).
1..............	0,75 KCl–0,25 KBr	28,5
2..............	0,66 KCl–0,33 KBr	34
3..............	0,50 KCl–0,50 KBr	47,5
4..............	0,33 KCl–0,66 KBr	60,5
5..............	0,25 KCl–0,75 KBr	71,5

Pour $k' t$ petit, l'expression $\Delta f_{\max}/f_{\mathrm{dr}}$ définie plus haut se réduit à

$$\frac{\Delta f_{\max}}{f_{\mathrm{dr}}} \sim k' t.$$

C'est le premier segment de droite de la représentation logarithmique de $\Delta f_{\max}/f_{\mathrm{dr}}$ en fonction du temps.

Dans un stade postérieur, l'effet de blocage partiel est atténué par un phénomène de diffusion dans la couche mince de contact des grains et à son voisinage immédiat :

$$\frac{df_{\max}}{dt} = \left(\frac{k}{t} - \frac{k''}{\sqrt{t}}\right) f_{\max};$$

d'où :

$$f_{max} = f_1 \exp(k \log_e t - 2k'' \sqrt{t}) \quad (fig.\ 1).$$

La représentation de $\Delta f_{max}/f_{dr}$ conduit alors pour $2k'' \sqrt{t}$ petit à la relation approchée

$$\frac{\Delta f_{max}}{f_{dr}} \sim 2k'' \sqrt{t},$$

d'où en représentation logarithmique le segment de droite de pente 1/2.

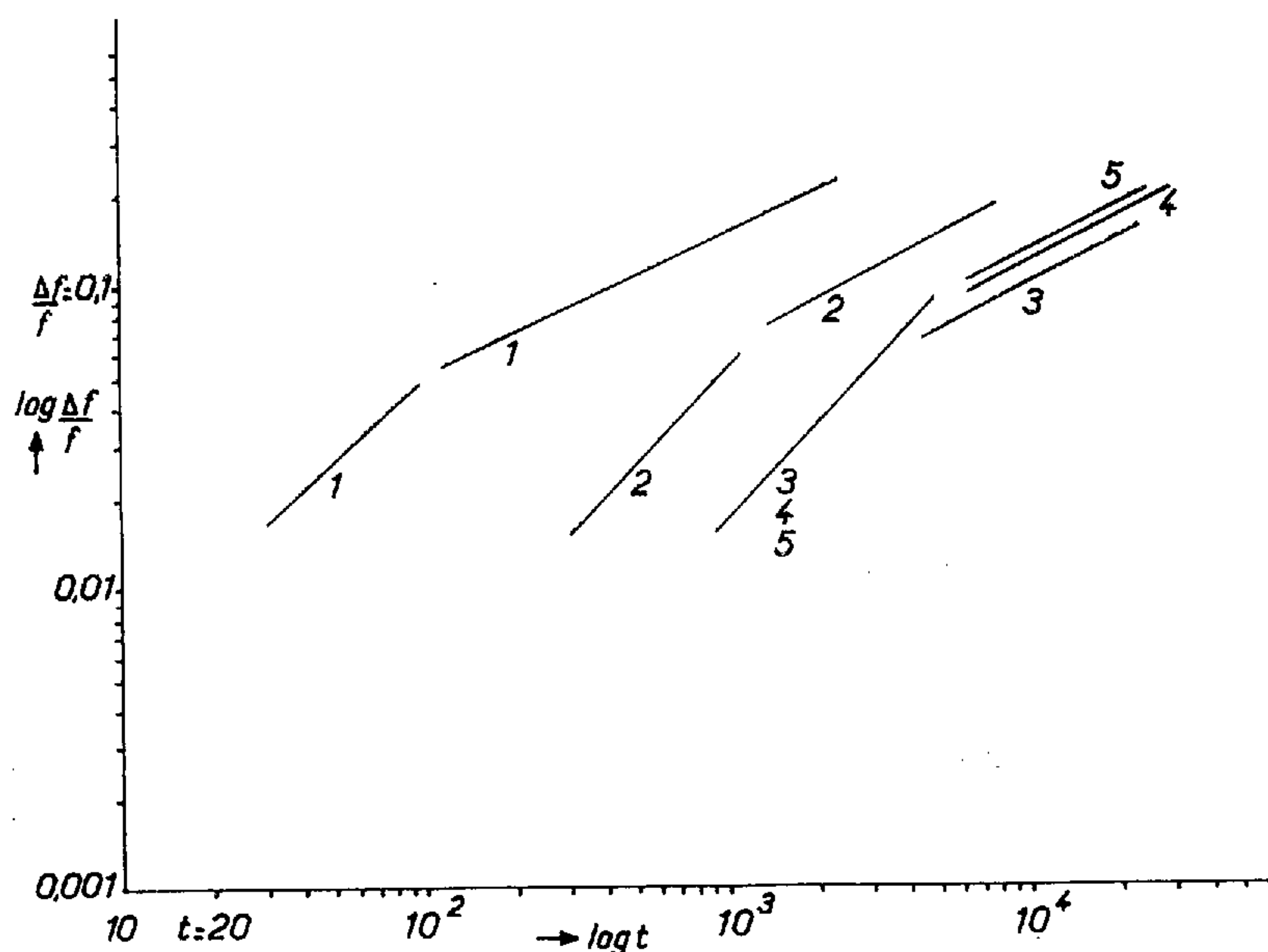


Fig. 2. — Représentation logarithmique approchée de l'écart relatif $\Delta f_{max}/f_{dr}$ par rapport à la relation linéaire du début de croissance, aussitôt après compression.

Il résulte de ces représentations que le terme de blocage se manifeste d'autant plus tôt que la solution solide dominante est plus pauvre en KBr et que le domaine de solutions solides qui la contient est caractérisé par un coefficient initial de dispersion plus élevé. L'accroissement de fréquence de la solution solide dominante produite par réaction de surface entre grains dépend principalement de la teneur en KBr.

Quant aux effets de diffusion ils varient dans le même sens que la teneur en KCl.

Ainsi, se trouvent différenciés trois stades dans l'accroissement de fréquence statistique de la solution solide dominante, au cours du temps et à température ordinaire.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) A. Thrierr et R. Hocart, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3006.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Passage du Cambrien à l'Ordovicien dans la coupe du synclinal de May (vallée de l'Orne).* Note (*) de M. **Francis Doré**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le minerai de fer de la base des Schistes à Calymènes (Llanvirn) repose sur les Grès feldspathiques cambriens par l'intermédiaire d'un poudingue grossier. Il y a donc lacune du Grès armoricain (Arenig).

L'absence de « Grès armoricain » (Arenig), sous son faciès caractéristique de quartzites à *Tigillites*, a été constatée depuis longtemps dans la coupe classique du synclinal de May, à sa traversée par l'Orne. Au Cambrien, représenté, de bas en haut par le Poudingue pourpré, les Schistes et Calcaires magnésiens, les Grès feldspathiques, succède directement le minerai de fer de la base des Schistes à Calymènes (Llanvirn).

En présence d'un tel fait, il fallait, ou bien admettre que la partie supérieure des Grès feldspathiques appartenait déjà à l'Arenig, ou bien envisager une lacune. A Bigot qui penchait pour la première hypothèse soulignait que « rien n'indique une lacune ou un accident d'origine mécanique » ([1]). La sédimentation aurait été continue du Cambrien à l'Ordovicien. Cl. Klein ([2]), pour la région qui nous occupe, se rallierait à cette opinion. P. Pruvost ([3]), cependant, considère que le Cambrien de Normandie est vraisemblablement limité à sa partie inférieure; il admet une lacune totale du Cambrien moyen et supérieur, du Trémadoc. La preuve manquait donc qui aurait permis de choisir définitivement l'une ou l'autre des hypothèses.

Le dégagement du contact Grès feldspathique-minerai de fer, situé rive droite de l'Orne, au flanc sud du synclinal de May et contigu à une galerie de mine, m'a permis de découvrir que le minerai repose sur les Grès feldspathiques par l'intermédiaire d'un banc de poudingue à très gros éléments.

Une analyse détaillée du contact montre, qu'à leur partie supérieure, les Grès feldspathiques voient la taille de leur grain décroître, le taux de feldspath diminuer; apparaissent également des quartzites gris bleu inconnus plus bas. Immédiatement sous le minerai de la galerie, les grès sont jaunes, tendres, avec de nombreuses inclusions de schistes, mais leurs caractères, tant lithologiques que sédimentologiques, restent davantage ceux des Grès feldspathiques que du Grès armoricain. Repose sur eux, directement ou par l'intermédiaire de quelques centimètres de schistes à fentes de retrait, un banc de poudingue de 40 à 60 cm d'épaisseur et constitué par des galets de grès feldspathique et de grès quartzeux gris bleu cimentés par du minerai oolithique chlorito-carbonaté.

La grande cohésion du poudingue en rend délicate une analyse granulométrique précise; cependant l'hétérométrie est évidente, certains galets atteignant 25 cm de longueur L'usure est diverse; des galets bien arrondis voisinent avec des blocs parallélépipédiques émoussés sur leurs seules arêtes et provenant par conséquent d'un banc diaclasé sur le mode triclinique. Ce dernier trait atteste que la formation ayant fourni les éléments du poudingue était lapidifiée.

Enfin, l'hématite oolithique, normalement exploitée, succède vers le haut, à ce poudingue.

La discordance angulaire entre les deux formations, vraisemblablement très faible à l'origine, ne peut être mise en évidence eu égard à l'imprécision de telles mesures et si l'on songe à l'accordance tectonique qui n'a pas manqué de se produire lors du plissement.

Quoi qu'il en soit, *la présence de ce poudingue à la base du Llanvirn est un fait nouveau* qui coïncide avec l'absence de la formation normalement subordonnée, le Grès armoricain. On ne peut conclure autrement qu'à une lacune stratigraphique de ce dernier, par émersion des Grès feldspathiques.

Ce poudingue concrétise la coupure stratigraphique qu'exigeait l'hypothèse de la lacune. Mais rien ne nous autorise à dire, comme cela est possible, que cette dernière s'étend également au Trémadoc et au Post-damien puisque les Grès feldspathiques, épaisse série de 550 m, bien que succédant normalement aux Schistes et Calcaires géorgiens, sont d'âge indéterminé.

Cette lacune de l'Arenig n'est pas générale à tout le synclinal de May; en effet, les forages de Berville et de Boissey ont révélé l'existence du Grès armoricain dans son prolongement oriental ([4]). Par contre, dans le synclinal de Ranville, situé au Nord de Caen et complètement masqué par la couverture jurassique, le minerai reposant directement sur les Grès feldspathiques, on peut admettre également que la lacune du Grès armoricain existe, au moins dans la région qui a été prospectée ([5]).

(*) Séance du 2 juillet 1962.
([1]) A. Bigot, *Bull. Soc. géol. min. Bretagne*, 7, 1928, fasc. sp.
([2]) Cl. Klein, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 768-778.
([3]) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 9, 1959, p. 5-10.
([4]) Cl. Pareyn et L. Dangeard, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, (9), 10, 1959, p. 13-17.
([5]) L. Dangeard, F. Doré et M. Rioult, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3225.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Caen.)

GÉOLOGIE. — *Présence du flysch à boules (Cénomanien supérieur) dans l'anticlinal de Lalastra (Alava).* Note (*) de MM. **Pierre Feuillée** et **Pierre Marie**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans les marnes et marnocalcaires du flanc Est et Nord-Est de l'anticlinal de Lalastra, le Cénomanien et le Turonien ont pu être distingués par leur faciès, la macrofaune, la microfaune. La présence du faciès « flysch à boules » a une grande importance paléogéographique, car elle montre l'extension du Cénomanien à Rosalines vers le Sud.

L'anticlinal de Lalastra-Sobron, qui s'étend sur une trentaine de kilomètres suivant une direction Nord-Ouest - Sud-Est dans la partie méridionale de l'Alava, offre un intérêt certain en raison des formations qui affleurent en son axe; elles représentent, en effet, les seuls affleurements du Crétacé inférieur et moyen entre la chaîne cantabrique et les Montes Obarenes au Sud de l'Ebre.

Il était donc important d'en entreprendre l'étude et d'envisager particulièrement les faciès du Cénomanien, puisque Lalastra se trouve sensiblement entre le sillon d'Espinosa à Alsasua, où a été défini ([1]), puis étudié ([2]) le « flysch à boules » à Rosalines, et les confins de la Castille, où au-dessus d'un Wealdien détritique, reposent des calcaires subrécifaux ([3]).

Nous avons retrouvé des calcaires tout à fait semblables à ces derniers sur les flancs Nord (La Hoz), Ouest (Ribera), Sud (Sobron), qui offrent les conditions d'étude les plus favorables de cet anticlinal (dont quelques failles viennent compliquer la structure) : de très belles formations cénomaniennes à Orbitolines, Préalvéolines (*Prealveolina cretacea* Reichel, *Ovalveolina ovum* d'Orb) à Rudistes, assez épaisses (150 m) se distinguant aisément des marnes du Turonien inférieur qui les recouvrent; cet ensemble avait d'ailleurs été clairement repéré par les auteurs des cartes de Miranda et de Medina de Pomar ([4]).

Mais les difficultés essentielles apparaissent dans l'interprétation du flanc Nord-Est et Est où le Cénomanien marneux et marnocalcaire ne se différencie pas du Turonien inférieur.

Il nous a été possible de caractériser les niveaux inférieurs du Cénomanien, qui reposent sur des grès wealdiens, par leurs calcaires à Orbitolines, et leurs marnes où avec *Orbitolina conica* d'Arch, *Orbitolina lenticularis*, nous avons trié : *Flabellamina*, *Trochammina*, *Haplophragnium*, *Anomalina* (près de San Zadornil).

Au-dessus viennent environ 40 à 50 m de marnes et marnocalcaires gris bleu, plus ou moins rognoneux, dont la similitude de faciès avec le Cénomanien-Turonien décrits plus au Nord par R. Ciry et Mendizabal est frappante. Grâce à une macrofaune, et surtout à la microfaune que nous avons recueillie (P. F.) et déterminée (P. M.), il est possible de dater

avec exactitude cette formation et de justifier cette comparaison avec le Nord de la province.

Nos résultats portant sur des coupes (Nograro, Arroyo) donnant une succession complète des terrains, étayée d'autre part par des échantillonnages plus fragmentaires (les cultures et les villages se trouvant alignés sur la zone d'affleurement de ces marnocalcaires plus fertiles).

1. La base (15 à 20 m environ) est constituée de lits de marnes gréseuses et de calcaires marneux micacés, assez finement gréseux, se désagrégeant en miches arrondies : ils présentent donc le faciès typique du « flysch à boules » [nous reprenons le terme de Ciry et Mendizabal, malgré les critiques justifiées de J. M. Rios (⁷), pour sa signification imagée]. Nous avons recueilli dans ce niveau, *Strombus incertus* d'Orb., à plusieurs reprises de gros Spongiaires déterminés par Mme S. Defretin-Lefranc : *Discodermia stellata* Moret, *Plocoscyphia gaultina* Moret.

a. Les marnocalcaires, parfois glauconieux, sont les classiques « calcaires à Lagenas »; nous avons pu y reconnaître *Pithonella ovalis*, *Stomiospheara spherica* Kaufmann, des Globigérinidés, *Rosalinella* (*Rotalipora*) *apenninica* Renz, ainsi que de petites formes bicarénées pouvant être rapportées à *R.* (*Praeglobotruncana*) *renzi* Thalmann.

b. Les lavages effectués dans les marnes ont livré :

— à Nograro, *Rosalinella* (*Rotalipora*) *apenninica* Renz cf. var. *balernensis* Gandolfi; *R.* (*Thalmaninella*) *ticinensis* Gandolfi accompagnés d'un mélange de formes littorales et pélagiques (*Flabellina scutiformis* Pot-Mich, *Bulbophragmium irregulare* Rœmer, *Pseudocyclammina* aff. *rustica* d'Orb., *Cristellaria*, *Ammobaculites*, *Placopsilina cenomana* d'Orb., *Globigerina* sp.;

— à Arroyo, *Rosalinella* (*Praeglobotruncana*) *Renzi* Thalmann, et *stephani* Gandolfi.

Le Cénomanien moyen et supérieur est donc bien caractérisé.

2. Le sommet de la série (20 à 25 m) ne présente plus le débit en « boules » : les bancs de calcaires marneux avec des joints marneux gréseux ou micacés, plus rares, se débitent en blocs beaucoup moins rognoneux. Outre cette différence de faciès, on peut constater la présence de nombreux restes d'Ammonites, le plus souvent indéterminables (Arroyo), mais parmi lesquels a pu être reconnu un *Vascoceras* (Nograro).

Enfin la microfaune s'est révélée caractéristique : *Rosalinella* (*Globotruncana*) *asymetrica* Sigal; *R. angusticarinata* Gandolfi; *R. imbricata* Mornod, accompagnées de Globigérinidés, de *Tritaxia tricarinata* Reuss, *Ammobaculites*, *Frondicularia verneuilina* d'Orb. var *bidentata* Cushman, *Frondicularia mucronata* Reuss, *Placopsilina*, *Citharinella* cf. *watersi* Cushman. Ce niveau est nettement turonien.

Ainsi ces distinctions de faciès, de macrofaunes (niveaux à Spongiaires et à Ammonites), de microfaunes, permettent de préciser la stratigraphie du complexe marnocalcaire, en apportant un éclairage nouveau à la géologie de l'Alava : la présence de Cénomanien à Rosalines, non loin de calcaires

récifaux, pose le problème (surtout au Nord de l'anticlinal) de la juxtaposition ou de la superposition de ces formations. D'autre part, l'importance respective du Cénomanien et du Turonien reste à préciser au Sud-Est où le Turonien marneux tend à disparaître.

Quoi qu'il en soit, l'importance paléogéographique de la zone de Lalastra est mise en évidence; notamment en raison de l'extension méridionale vers l'Ebre, assez insolite, du flysch à boules cénomanien.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. Ciry et J. Mendizabal, *Ann. Hebert et Haug*, 7, 1949, p. 61-79.

(2) P. Feuillée et P. Rat, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1962.

(3) P. Feuillée, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 74; *Ibid.*, 1962, p. 80.

(4) A. Almela, J. M. Rios et alt., *Mem. Expl. Mapa Hoja*, nos 110, 111 et 137.

(5) J. M. Rios, *Notas y communicaciones*, 28, 1952, p. 50-78.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne*
et *Bureau de Recherches géologiques et minières*.)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'affleurements de l'unité de Paterna dans la région d'El Bosque-Zahara (Province de Cadix, Espagne).* Note (*) de MM. **Pierre Chauve** et **Peter Hoppe**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans un travail récent, l'un de nous (1) a défini, dans le Nord de la province de Cadix, une nouvelle unité stratigraphique et tectonique : l'unité de Paterna. Il s'agit essentiellement d'argiles et de marnes bleuâtres à petits lits de quartzites, d'âge oligocène, qui affleurent au pied du Cerro Tajo au Sud-Ouest de Paterna de Rivera, ainsi que dans les zones déprimées situées entre Alcala de los Gazules et Paterna.

Par la suite, la stratigraphie de cette unité a été précisée. Outre les argiles à faunes d'Arénacés d'âge oligocène, du Crétacé supérieur et de l'Éocène y sont trouvés. En même temps (2), de nombreux autres affleurements ont été repérés d'Ouest en Est depuis Jerez de la Frontera jusqu'à proximité d'Ubrique, et du Nord au Sud de Paterna à Navero. Dans tous les cas, la position tectonique de cette unité, en fenêtre sous le Trias marno-gypsifère sur lequel la série subbétique est décollée, a pu être mise en évidence.

Au cours de tournées communes effectuées en 1961 sur nos terrains de thèse respectifs, nous avons pu mettre en évidence de nouveaux affleurements de cette unité à l'Ouest du méridien d'Algar, et principalement autour des massifs jurassiques et crétacés, situés au Nord du corridor de Boyar :

1° A l'Ouest d'El Bosque, le long de la route de El Bosque à Arcos, affleurent des argiles grises à plaquettes gréseuses qui s'enfoncent sous le Trias. Leur faciès est analogue à celui observé dans l'unité de Paterna plus à l'Ouest.

2° C'est aussi à cette unité qu'on peut rapporter les argiles grisâtres qui affleurent le long de la route d'El Bosque à Ubrique, à l'Est de la Silla Alta. Ces argiles s'enfoncent sous le Trias subbétique.

3° A l'Ouest de Zahara, dans l'Arroyo de los Volcanes, affleurent des argiles vertes et rouges, avec petits lits de quartzites ferrugineux, noirâtres, qui ont fourni une microfaune d'Arénacés. Leur faciès est identique à celui observé dans l'unité de Paterna plus à l'Ouest. Ces argiles se trouvent en contrebas des calcaires marneux du Subbétique qui affleurent plus haut. Bien que le contact entre les deux séries soit caché par des éboulis, il semble bien que les argiles s'enfoncent sous le Crétacé. Latéralement, s'intercale, entre les deux séries, une lame de Trias.

4° Au Sud de Zahara, sous le Trias marno-gypsifère qui sert de soubassement au massif subbétique jurassique et crétacé, s'observent de larges

affleurements d'argiles bleuâtres avec petits lits de quartzites ferrugineux dont le faciès est tout à fait identique à celui observé à Paterna. On y rencontre aussi des niveaux microconglomératiques et gréseux. Les niveaux microconglomératiques ont donné en lame mince, des galets de dolomie, d'autres de calcaires à Ostracodes, et dans le ciment on trouve des Ptéropodes et des Fondiculaires.

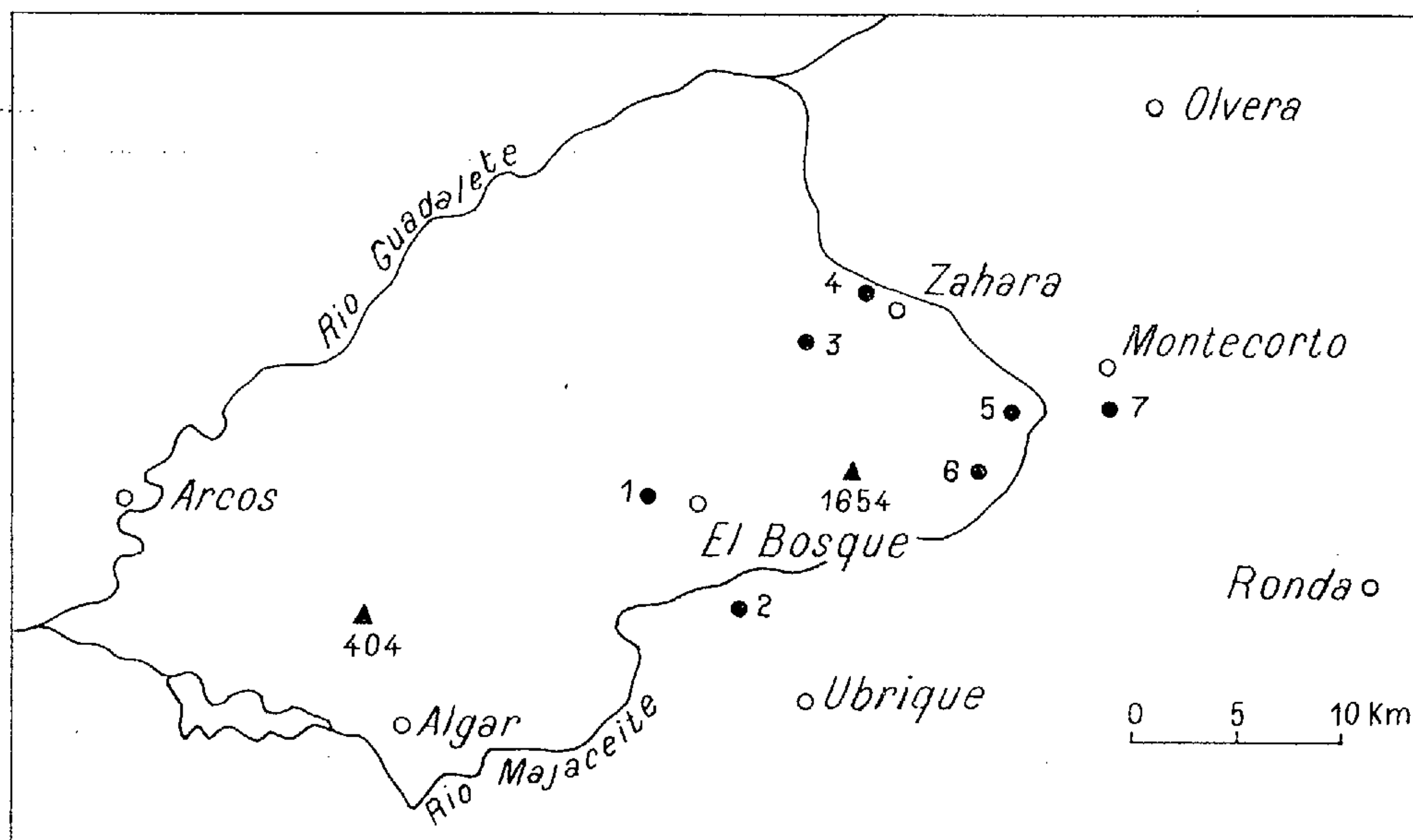


Schéma géographique indiquant les principaux affleurements décrits dans le texte.

5° Sur la route de Grazalema à Séville, à l'Est du Monte Prieto, on peut voir, le long de la route, des argiles multicolores à petits lits de quartzites qui ont donné quelques Arénacés. Ces argiles sont surmontées, à l'Ouest, par le Trias marno-gypsifère et le Lias subbétique, à l'Est par le Flysch.

6° On peut sans doute rapporter aussi à l'unité de Paterna les argiles vertes et rouges qui affleurent dans la demi-fenêtre de los Ceruzos décrite en 1955 par Blumenthal ([3]). Cet affleurement se trouve à 1 km au Nord de Grazalema en bordure des calcaires subbétiques.

7° Enfin, il faut ajouter les argiles vertes et rouges qui s'étendent largement à l'Ouest, au Sud et à l'Est de Monte Corte.

Le massif subbétique du Nord du Corridor de Boyar se trouve donc pratiquement entouré par une série d'affleurements d'argiles et de marnes qui ont le même faciès que ceux de l'unité de Paterna. Ces assises s'enfoncent sous le Jurassique et le Crétacé du Subbétique par l'intermédiaire d'une lame de Trias.

Ces observations laissent supposer le caractère entièrement allochtone de ce massif. Elles permettent de préciser la nature de ce substratum,

qui est actuellement l'unité la plus inférieure connue dans l'Ouest des Cordillères bétiques. L'unité de Paterna trouve donc son extension considérablement agrandie.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) P. CHAUVE, *Structure géologique de la région centrale de la province de Cadix (Espagne).* (*Livre Mém. P. Fallot*, I, 1961, p. 257-264).

(2) P. CHAUVE, *C. R. somm. Soc. gén. Fr.*, n° 9, 1961, p. 271.

(3) M. BLUMENTHAL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 5, 1935, p. 659-686.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne et Geologisches Institut de Bonn, Allemagne.*)

GÉOLOGIE. — *Le « Flysch à Helminthoïdes » de la Mandette, près du col du Galibier (Alpes internes du Dauphiné).* Note (*) de MM. **Reynold Barbier** et **Jacques Debelmas**, transmise par M. Léon Moret.

Le massif du Grand Galibier près du col de ce nom, offre un panorama classique des zones subbriançonnaises et briançonnaises. La longue crête qui part du col et qui monte en direction de la roche du Grand Galibier, donne une bonne coupe de la première de ces zones, coupe qui est compliquée par l'existence d'une lame de terrains briançonnais (Houiller avec microdiorites) tectoniquement incluse dans les calcschistes du Crétacé supérieur subbriançonnais.

Cette arête vient se terminer à la pointe de la Mandette (Tête noire) à la base de laquelle a été signalé depuis longtemps, un faciès Flysch à Helminthoïdes [Gignoux et Moret, 1938 (1), à la suite de W. Kilian et D. Schneegans].

Il est bon de rappeler qu'en 1938, le Flysch à Helminthoïdes était considéré comme une formation d'âge tertiaire appartenant à la zone briançonnaise mais pouvant localement s'étendre à la zone subbriançonnaise, ceci précisément à cause du lambeau de la pointe de la Mandette.

Les conceptions récentes sur l'origine « exotique » ou « ultra » du Flysch à Helminthoïdes, la découverte de son âge crétacé, tant dans les Alpes maritimes franco-italiennes (Lanteaume) que dans l'Embrunais (Latreille, Kerckhove), ont remis en question la signification exacte de ce Flysch à Helminthoïdes de la Mandette.

S'agissait-il d'une « klippe » de véritable Flysch à Helminthoïdes — auquel cas celle-ci aurait été plus ou moins pincée dans les terrains subbriançonnais par un écaillage tardif de l'édifice, exactement comme pour les lames briançonnaises du col du Galibier — ou bien s'agissait-il d'un *faciès* à Helminthoïdes dans une série subbriançonnaise?

C'est pour tenter de répondre à cette question que nous avons revu la coupe de cette pointe de la Mandette. L'arête qui y monte, montre la succession suivante que nous ferons débuter à sa base dans les « marbres en plaquettes » indubitablement subbriançonnais.

1. Marbres en plaquettes typiques, riches en microorganismes. Les *Globotruncana* sont visibles même à la loupe. Quelques minces bancs de grès clairs alternent localement avec les plaquettes calcaires. Au microscope, *Gl. lapparenti* et *tricarinata* sont abondantes.

2. Ces calcaires plaquetés deviennent plus durs et dessinent alors un petit ressaut sur l'arête. Les plaquettes plus épaisses sont sillonnées de pistes à allure typique d'Helminthoïdes. Elles alternent avec de petits bancs gréseux plus sombres que précédemment .Le microscope ne nous a malheureusement pas fourni de débris reconnaissables.

L'ensemble passe rapidement mais progressivement au terme suivant.

3. Flysch noir typique : schistes noirs, fins, micacés alternant avec des bancs gréseux à patine plus sombre ou rousse, quelques lentilles calcaires sont intercalées dans ce complexe, dont l'une a fourni des *Globotruncana* indéterminés et des Globigérines échinulées. Il est difficile de dire si ces lentilles représentent une alternance stratigraphique normale avec les schistes, ou s'il s'agit de blocs glissés en cours de sédimentation.

Le haut de cet ensemble prend une allure plus chaotique. On voit apparaître des bancs lenticulaires de grès relayés par autant de bancs très finement microbréchiques (²) et gréseux grossiers. Le contact avec le terme suivant est brutal, avec froissement des couches, manifestant ainsi un écrasement tectonique certain.

4. A nouveau commence une série de calcaires en plaquettes qui forme la pointe de la Mandette. Ces calcaires sont riches en Globigérines mais ne nous ont pas montré de *Globotruncana*. M. Gignoux et L. Moret (1938) en faisaient du Crétacé inférieur (p. 252, *fig.* 28). Il semble plutôt qu'il s'agisse de Crétacé supérieur, comme le montre d'ailleurs l'existence de passées de schistes rouges et verts.

En somme, les faciès à Helminthoïdes apparaissent à l'intérieur d'une série subbriançonnaise, au sommet de la formation des « marbres en plaquettes », dans les couches de passage au Flysch noir probablement éocène.

Il n'y aurait donc pas à la Mandette, de klippe d'une unité « ultra », mais une série subbriançonnaise dans le Crétacé supérieur de laquelle se développe un faciès à Helminthoïdes.

Ce faciès n'est pas un cas unique. Dans le prolongement sud-est de la bande subbriançonnaise du Galibier, au-dessus du village de Monetier, les mêmes « marbres en plaquettes » ont fourni également en 1937, à M. Gignoux et L. Moret (inédit) de magnifiques empreintes d'Helminthoïdes, revues récemment par l'un de nous.

Ceci montre que les calcaires à Helminthoïdes représentent un faciès du Crétacé supérieur intra-alpin, et que leur présence dans certaines zones n'est pas forcément l'indice d'un recouvrement d'éléments « ultra ». Nous pensons en particulier aux formations analogues connues dans les Préalpes chablaisiennes, et qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(¹) M. Gignoux et L. Moret, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Grenoble*, 21, 1938.

(²) Un bloc éboulé de ces microbrèches aurait fourni à M. Lemoine, une petite Nummulite (*rens. oral*).

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Caractères granulométriques des petits édifices éoliens éphémères du lit majeur de la Saoura (Sahara).* Note (*) de Mlles HENRIETTE ALIMEN et ODETTE CONCHON, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le sable des très petits édifices éoliens, essentiellement éphémères, du lit de la Saoura, possède une granulométrie extrêmement proche du sable originel, marquée cependant par un léger tri éolien. La possibilité d'expliquer la genèse de ces accumulations par une théorie de type ondulatoire est suggérée, non seulement par la morphologie de ces alignements réglés, mais par plusieurs traits de leur granulométrie.

Le lit majeur de l'oued Saoura contient de petits édifices éoliens, de très faible hauteur (moins de 2 m), essentiellement instables, qui représentent le type embryonnaire des dunes de cette région.

1. *Traits morphologiques.* — Les éléments étudiés, situés au lieu-dit Hagaya, 2 km en amont de Béni-Abbès, étaient échelonnés sur une longueur de 400 m, le long de l'oued. Ils étaient groupés en lignes longitudinales, perpendiculaires à l'oued, équidistantes, écartées de 20 m, entre lesquelles existaient des rides, hautes de quelques millimètres, espacées de 20 cm (observations des 23-25 février 1961). Cet ensemble reposait sur les sables guiriens ([1]), derniers dépôts quaternaires.

Nous y avons distingué, selon leur morphologie, des *amas en galette*, ovales et plats, des *amas en dos de tortue*, ovales, plus épais, des *amas en dos de limace*, allongés et assez étroits, et à côté de ces types à versants presque symétriques, des *dunes en croissant*, édifices plus hauts, dissymétriques ([2]). Des placages très minces se détachaient des pointes, dans le sens du vent (*langues*) ou à l'arrière des édifices (*traînes*).

Nous avons étudié granulométriquement onze de ces éléments effectuant 150 prélèvements, sur des profils transversaux ou dans des sondages [courbes cumulatives et courbes de fréquence déduites des courbes cumulatives ([3])].

2. *Granulométrie des sables guiriens.* — Le sable des édifices éoliens étudiés étant évidemment emprunté aux sables guiriens qui les supportent, nous avons analysé neuf échantillons, prélevés en divers points du soubassement dans le champ dunaire étudié. Le sable guirien est un sable à trois maximums : M_1 (situé à 0,10-0,11 mm), M_2 (0,16 mm), M_3 (0,25 mm), les deux premiers étant nettement prédominants et souvent sensiblement égaux, ou un sable à deux maximums par effacement de M_3. La grossièreté varie de 0,118 à 0,160 mm.

3. *Types granulométriques des édifices éoliens instables étudiés.* — La granulométrie du sable des petites dunes d'Hagaya diffère, bien que légèrement, de celle du sable guirien de leur substratum. La grossièreté varie de 0,12 à 0,25 mm. Les deux maximums M_1 et M_2 sont toujours

présents, parfois seuls (*type I*), parfois associés à M_3 (c'est le cas le plus fréquent), soit que M_3 soit faible (*type II*), soit que M_3 soit notable (*type III*). Les rides correspondent à une autre formule granulométrique : un quatrième maximum M_4 (situé à 0,45 mm) s'ajoute aux précédents (*type IV*). Ce dernier cas ne s'est pas rencontré dans les édifices dunaires, à l'exception d'une des galettes.

Rappelons que le sable des grandes dunes d'erg de cette région présente, du moins dans les zones sommitales, un maximum unique ou fortement prépondérant ([1]), manifestant la longue action du vent. Les barkhanes et siouf de taille moyenne ([5]) présentent généralement deux maximums, même au sommet. Contrairement aux autres édifices moins instables, *les petites dunes éphémères de la Saoura, par leur type granulométrique, généralement à trois maximums, conservent une parenté très étroite avec le sédiment originel. L'action éolienne se manifeste cependant dans la tendance à la prédominance d'un des maximums* (M_2 *sur le versant au vent,* M_1 *sur le versant sous le vent*).

4. *Rapport entre le type morphologique dunaire et le type granulométrique.* — La question d'une relation possible entre le nombre des maximums et la forme de l'édifice éolien a été posée par P. Bellair ([6]). De notre côté, nous avons montré que, d'une manière générale, le type granulométrique des sables dunaires du Sahara nord-occidental nous paraissait conditionné par le type du sable originel et par la durée géologique du remaniement plus que par le type morphologique ([7]). En ce qui concerne les formes mineures d'Hagaya, les dunes en croissant sont de type granulométrique I, II et III, les dos de limace et de tortue des types II et III, les galettes de type II, III et IV, la langue étudiée du type III.

Le type morphologique est donc, pour les divers éléments mineurs étudiés, sans relation avec le type granulométrique.

5. *Caractéristiques des profils transversaux.* — Il existe toujours une dissymétrie granulométrique entre les deux versants, même s'il y a symétrie morphologique (galette, dos de tortue ou de limace).

Le sable le plus fin est toujours sur le versant sous le vent, au pied ou à mi-pente. Le sable le plus grossier est au sommet ou à son voisinage. Par ce dernier caractère, les dunes d'Hagaya s'opposent aux grandes dunes, où le sable du sommet est plus fin que celui des bases, et se rapprochent des barkhanes et petits sioufs moins instables, antérieurement étudiés ([8]). Le même caractère se rencontre dans les rides, mais il apparaît ici que les rides sont granulométriquement très différentes des édifices dunaires qui leur sont associés, par leur absence de tri éolien, et surtout par leur grande grossièreté (0,33 mm).

L'étude de la variation de la grossièreté g le long des profils transversaux, à Hagaya, fait par ailleurs apparaître *une variation périodique des valeurs de* g, qui présentent, sur un même profil, deux ou trois valeurs maximales. La distance entre deux maximums ou deux minimums successifs de g est

sensiblement constante sur les édifices éoliens étudiés. La valeur moyenne de la distance entre deux maximums ou deux minimums est 5,1 m (valeur calculée sur une dizaine de profils).

Dans un même alignement, les maximums ou les minimums de *g* se situent selon des lignes régulières, parallèles à l'axe de l'alignement. *La périodicité des variations de g est donc indépendante de la forme de l'édifice éolien* (galette, dos de limace ou de tortue, dune en croissant), par suite, indépendante de la pente du versant, et semble difficilement s'expliquer dans la théorie de la saltation le long des versants, de R. Bagnold (⁹).

Cette périodicité, en outre, marque une unité de structure des divers édifices d'un même alignement. La forme élémentaire de la sédimentation éolienne paraît donc être ici l'alignement et non chacun des édifices éoliens qui le composent. On notera enfin que la longueur d'onde de la distribution des alignements est un multiple de celle de la distribution de *g*, et que cette relation numérique simple peut révéler un lien entre les deux phénomènes.

Ces diverses observations suggèrent que leur explication peut se trouver, du moins dans le cas particulier envisagé, dans une théorie de type ondulatoire. On sait qu'une théorie de ce type a fourni récemment une explication des rides (¹⁰). Notons enfin que l'étude de 16 prélèvements, effectués le 8 novembre 1954, sur le profil d'une grande dune d'erg, de 40 m de haut, à Jouif, au Sud-Ouest de Béni-Abbès, a donné une variation de *g* en dents de scie (¹¹) où, sous réserve d'une étude plus fine, avec des prélèvements plus rapprochés, semble aussi se marquer une périodicité.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et J. MARGAT, *Congrès préhistorique de France*, 1959 (sous presse).

(2) *Cf.* L. AUFRÈRE, *C. R. Congrès intern. Géogr.*, Paris, II, 1931, section II.

(3) *Cf.* H. ALIMEN, *Publication Serv. Carte géol. Algérie*, nouv. série, Bull. nº 15, 1957, p. 10-11.

(4) H. ALIMEN, *loc. cit.*, fig., 87, 1957, p. 200.

(5) H. ALIMEN, *loc. cit.*, p. 170.

(6) P. BELLAIR, *XIXᵉ Congrès géol. intern.*, Alger, 1952, section VII, fasc. VII, p. 113-118, 4 figures.

(7) H. ALIMEN, *loc. cit.*, p. 204-205.

(8) H. ALIMEN, *loc. cit.*, p. 168-170.

(9) R. BAGNOLD, *The physics of blown sands and desert dunes*, London, Methuen and Co, 1941, 265 pages, 84 figures, 16 planches.

(10) P. DE FELICE, *Recherches relatives à la formation des rides de sable sous l'effet du vent* (*Thèse*, Fasc. Sc., Paris, 1960, imp. Louis-Jean, Gap, 23 pages, 27 figures.

(11) H. ALIMEN, *loc. cit.*, *fig.* 68, p. 146.

(*Centre de Recherches sur les zones arides du C. N. R. S., à Beni-Abbès.*)

SPÉLÉOLOGIE. — *Sur la découverte des sources du torrent Pesio au Marguareis.* Note (*) de M. **Michel Siffre**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'expédition spéléologique 1961 du Club Martel de Nice (Club Alpin français) dans le massif du Marguareis ([1]) a été marquée par la découverte d'un réseau hydrogéologique de 880 m de profondeur pour une distance à vol d'oiseau de 2 900 m, au moyen d'un procédé nouveau de détection de la fluorescéine ([2]) employé pour la première fois en France.

Jusqu'à présent l'étude des circulations aquifères souterraines, en particulier dans les terrains karstiques, s'effectuait en deux temps : d'abord, injection d'un indicateur coloré ou de toute autre matière (NaCl, traceurs radioactifs, etc.) dans un point d'absorption; ensuite observation directe à l'émergence (ou prélèvement d'échantillon) du colorant ou du corps employé, soit visuellement, soit au moyen d'une réaction chimique, du spectroscope ou encore par mesure de la radioactivité, etc.

L'inconvénient majeur résidait donc dans l'obligation d'une surveillance continuelle et étendue des nombreuses sources et résurgences présumées, et cela pendant un temps plus ou moins long pouvant aller de quelques heures à quelques semaines. Aussi, le principal intérêt de cette méthode est-il de supprimer ces désavantages. Elle consiste à détecter le passage de la fluorescéine aux émergences, à la concentrer et à la retenir longtemps au moyen d'un filtre au carbone végétal activé, puis à la faire réapparaître au moyen d'une réaction chimique simple en plaçant les granulés de charbon dans une solution de potasse alcoolisée à 5 %. Si le test est positif, une couleur verte apparaît à la surface du carbone puis s'étend à toute la solution. Il s'agissait donc pour nous de savoir si cette technique de travail était valable ou non et de déterminer les modalités de son emploi à une grande échelle en hydrologie karstique.

C'est pourquoi l'objectif principal de mon expédition était la détermination du lieu d'émergence du ruisseau souterrain qui coule au fond du « gouffre des Perdus » (massif du Marguareis) et cela, sans l'aide d'observateurs chargés d'inspecter les diverses résurgences des vallées.

J'ai alors fabriqué 20 filtres en matière plastique, sortes de cylindres de 2 cm de diamètre sur 15 cm de long, remplis de granulés de charbons de bois activé retenus aux deux extrémités par un grillage en nylon et que j'ai équipé de supports en fils de fer destinés à les retenir dans le courant.

Les opérations se sont déroulées en trois étapes :

1° Au cours de la *phase préliminaire* de l'expédition, j'ai placé dix filtres dans les ruisseaux du bassin-versant du Rio Freddo (France).

Pendant l'*expédition principale*, le 15 août 1961, une équipe conduite par Noële Chochon a placé huit filtres dans les émergences de la vallée du torrent Pesio (Italie).

2° Jet de 3,8 kg de phtaléine de la résorcine $C_{20}H_{12}O_5$ sous forme de son sel disodique soluble dans l'eau, le 16 août à 285 m de profondeur, dans le ruisseau souterrain du gouffre des Perdus, par MM. J. Gouzes et M. Siffre.

Le gouffre des Perdus ([3]) s'ouvre à la limite nord de l'enclave de la commune de la Brigue (Alpes-Maritimes), dans la Conca delle Carsene, à 200 m de la frontière franco-italienne. L'entrée est située dans une dépression occupée par des névés, au milieu des falaises du Bric dell'Omo (altitude : 2 310 m) et de la Pointa Straldi (altitude : 2 375 m). Sa position en coordonnées Lambert est la suivante (carte d'E. M. n°s 5-6; feuille Viève au 1/20 000e) : X = 1024, 460; Y = 222, 470. Altitude de l'orifice : 2 240 m.

Ce gouffre se développe sur 387 m et atteint 285 m de profondeur par une série de puits verticaux. L'entrée est une cuvette qui se prolonge par une diaclase étroite et haute, en forte pente, qui aboutit à un petit puits de 6 m. De — 28 à — 96 m, le gouffre suit un parcours Nord-Est par un grand puits entrecoupé de plusieurs paliers formés par de gros blocs éboulés. Il se développe dans du calcaire schisteux jusqu'à — 32 m, puis dans un calcaire compact, gris, qui change de faciès vers — 96 m, profondeur où apparaissent des bancs de rognons qu'on retrouve aussi à — 155 m. A — 163 m, les parois sont constituées par du calcaire noir.

Le dernier puits, profond de 60 m est très vaste, absolument vertical. Les observations géologiques et les prélèvements d'échantillons y sont difficiles et dangereux. A sa base, c'est-à-dire à — 240 m, débouche d'un méandre encaissé, une cascatelle dont l'eau s'infiltre partiellement puis disparaît dans l'éboulis du sol à — 285 m.

La mise en coloration des eaux (température : 2°C; pH 5) a commencé à 14 h 45 m et s'est terminée à 15 h 45 m. Le débit a été estimé à 1 l/s.

3° *Contrôle des filtres de détection dans les émergences.* — Le 8 septembre, au cours de la *phase post-expédition*, j'ai observé une réaction positive verte du filtre placé dans la résurgence de Gorgia del Fournare (altitude : 1360 m).

Ainsi se trouve déterminée la vraie source du torrent Pesio dont le drainage est essentiellement souterrain. Mais l'apport essentiel de cette expérience c'est que, pour la première fois dans l'histoire de la Spéléologie, un des plus grands réseaux hydrogéologiques du monde a été découvert sans le secours d'observateurs chargés de contrôler directement la sortie des eaux colorées. Par la suite, nous avons su que la coloration verte avait été aperçue, au village de Certosia di Pesio, par des indigènes, 6 km en aval, le 29 août. Sans l'usage des filtres détecteurs, il aurait donc été impossible de connaître le point de sortie des eaux.

Il a donc fallu 13 jours entre l'injection de l'indicateur coloré et sa réapparition, soit une vitesse inférieure à 10 m/h. Il s'agit là d'une vitesse faible qui peut s'expliquer par divers facteurs : sécheresse, débit beaucoup moins élevé dans la zone de jet du colorant, présence de cavités de grandes dimensions, etc.

Résumé hydrogéologique.

Distance à vol d'oiseau	2 900 m
Direction du parcours souterrain	N. N. E.
Dénivellation du réseau	880 m
Pente totale	30 %
Dénivellation connue du cours d'eau	640 m
Pente du cours d'eau	22 %
Temps du parcours	327 ± 20 h
Vitesse	8.63 m/h ± 0,23 m/h

(*) Séance du 25 juin 1962.

(*Institut Français de Spéléologie*, 152, *Boulevard Saint-Germain, Paris* 6e.)

GÉOPHYSIQUE. — *Analyse spectrale de variations de la pesanteur.* Note (*) de MM. **Pierre-Antoine Blum** et **Georges Jobert**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les variations en un lieu du vecteur champ de la pesanteur peuvent être étudiées à l'aide d'un couple de pendules horizontaux orientés dans des directions perpendiculaires et d'un gravimètre enregistreur. La comparaison des variations observées avec les variations théoriques se fait en général à partir d'analyses harmoniques. Une des méthodes les plus intéressantes à ce point de vue a été développée par R. Lecolazet ([1]). Évitant le calcul de la transformée de Fourier de l'enregistrement, elle se ramène en définitive à l'application de la formule de Parseval et est basée sur l'hypothèse que le spectre d'énergie est composé de raies monochromatiques placées aux positions théoriques des ondes de marée.

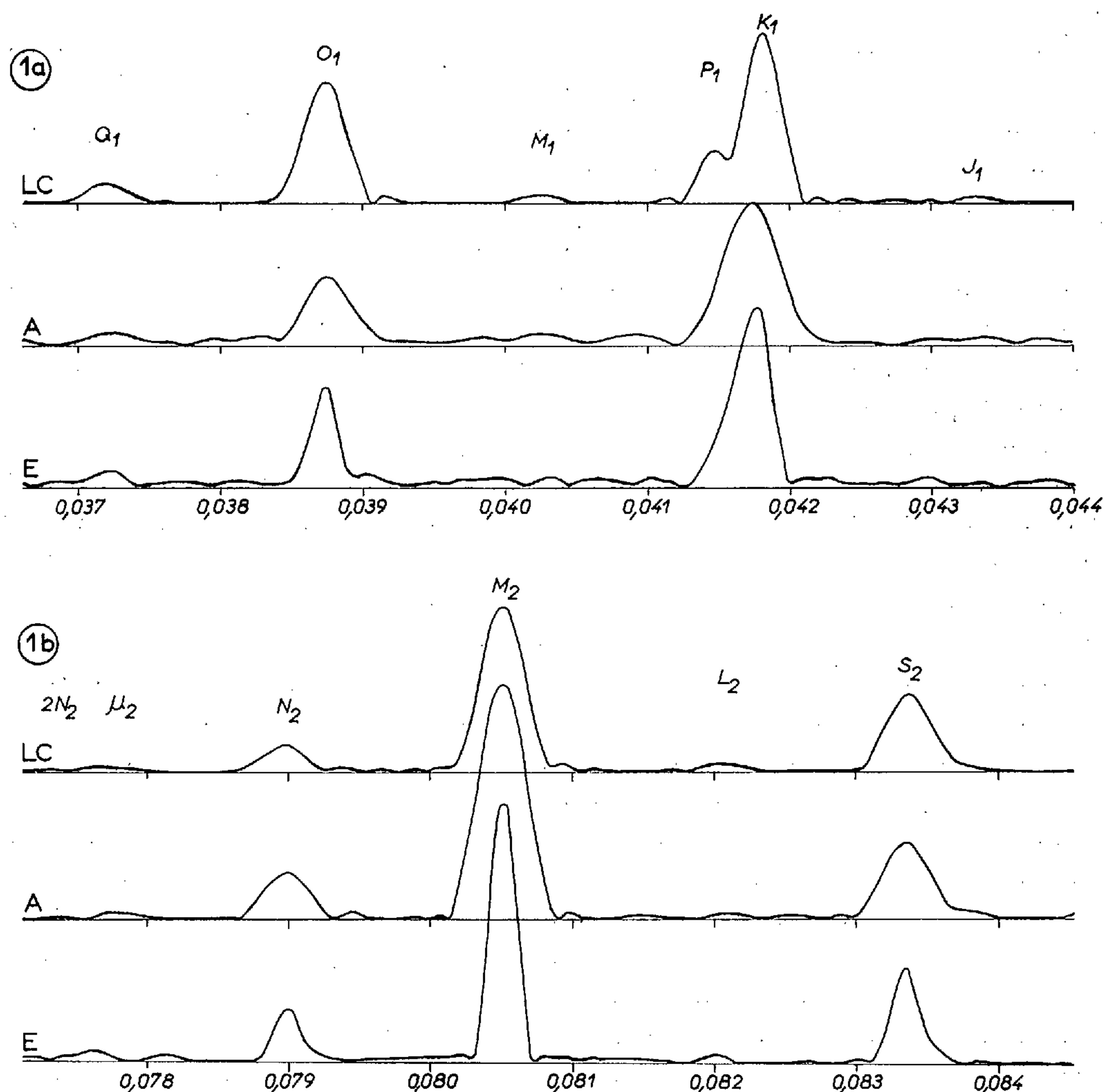
Il nous a paru utile de vérifier cette hypothèse et, de façon plus générale, d'étudier la forme du spectre d'énergie dans toute l'échelle des fréquences. Nous avons utilisé à cet effet la méthode de transformation de Fourier employée par Mme J. Connes en spectrométrie infrarouge et déjà appliquée avec succès à la recherche des vibrations propres de la Terre ([2]). Les calculs ont été effectués sur I. B. M. 7090 grâce au temps de calcul qui nous a été accordé par l'Institut B. Pascal du C. N. R. S.

L'analyse a porté sur une série d'observations gravimétriques et sur deux séries d'observations clinométriques. La première a été fournie par le gravimètre enregistreur La Coste-Romberg n° 5. Elle comprend 5389 valeurs horaires (environ 7 mois et demi) débutant le 21 décembre 1960 à 13 h. Les séries clinométriques sont obtenues à partir des enregistrements de pendules horizontaux en silice fondue ([3]) sensibles à la composante Est-Ouest; la première (pendule A) comprend 4 859 valeurs horaires (environ 6 mois et demi) débutant le 10 octobre 1958 à 13 h, la seconde (pendule E) comprend 9 263 valeurs (environ 13 mois) débutant le 1er août 1960 à 1 h et a été analysée successivement en entier et en deux moitiés.

Un essai portant uniquement sur la transformée en cosinus pour toutes les périodes de l'infini à 8 h a montré qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer une analyse complète, la plus grande partie du spectre ne présentant que du bruit. L'analyse a été limitée finalement aux très longues périodes (infini à 21 jours), aux périodes diurnes (29 à 21,5 h), semi-diurnes (13,5 à 11,5 h), tiers-diurnes et quart-diurnes, et à quelques échantillons entre ces périodes.

Le premier examen de ces analyses amène aux constatations suivantes (*fig.* 1) :

Le bruit décroît avec la période, tout en présentant des recrudescences dans les régions d'accumulation de raies, ce qui peut être dû en partie aux variations d'amplitude des signaux dans la période étudiée. Le rapport bruit sur signal [défini pour l'onde maximale (M_2)] est plus élevé pour les pendules que pour le gravimètre, moins cependant que l'on ne pouvait le craindre en raison de la plus grande sensibilité des pendules aux phéno-



Analyse spectrale pour les pendules A et E, le gravimètre La Coste-Romberg (L. C.). 1 *a*, domaine des ondes diurnes; 1 *b*, domaine des ondes semi-diurnes.

mènes locaux. Ce rapport est pour le gravimètre inférieur à 1 %; pour les pendules, il est de l'ordre de 3 % dans la région diurne, 2 % dans la région semi-diurne, 1,5 % dans la région intermédiaire et 0,5 % pour des périodes plus faibles que 12 h. Ainsi, s'il est possible de définir dans le spectre la période d'ondes même assez faibles, la précision, en ce qui concerne l'amplitude et la phase, ne sera bonne que pour celles dix fois

supérieures au bruit de fond, soit : O_1, P_1, K_1, N_2, M_2, S_2, et, à la limite Q_1 et K_2. Ces ondes montrent, pour les pendules, des retards de phase pour les semi-diurnes, des avances pour les diurnes. Si le retard des semi-diurnes peut s'expliquer par l'influence des marées océaniques (pratiquement semi-diurnes dans la Manche et fortement déphasées par rapport aux ondes théoriques) l'avance des diurnes ne peut être expliquée par la même influence, pas plus que par une éventuelle réaction de la composante Nord-Sud sur la composante Est-Ouest, la première étant à Paris pratiquement semi-diurne. Le gravimètre présente des déphasages faibles, positifs ou négatifs, sans loi apparente.

Signalons encore, spécialement sur le pendule E, l'existence d'une onde S_1, évidemment d'origine météorologique, d'amplitude très différente sur les deux moitiés analysées. Les spectres fournis par les pendules montrent aussi une onde tiers-diurne très nette (10 fois le bruit de fond) qui n'existe pas sur le gravimètre et est probablement causée par les marées océaniques.

L'analyse a montré que l'onde M_2 en particulier pouvait être accompagnée de satellites assez importants, sans doute dus à une modulation de l'amplitude, dont la présence est évidemment préjudiciable à l'utilisation de la méthode de R. Lecolazet. Cette étude sera développée en ce qui concerne les amplitudes réelles sur les analyses déjà faites et étendues à d'autres séries d'enregistrements. Le temps de calcul nécessaire pour une série d'un an est de l'ordre de 5 mn.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. LECOLAZET, *Ann. Géophys.*, 12, 1956, p. 59-71.

(2) J. CONNES, P. A. BLUM, G. et N. JOBERT, *Ann. Géophys.*, 18, 1962 (sous presse).

(3) P. A. BLUM, *Comptes rendus*, 264, 1958, p. 2389.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude morphologique et ontogénique chez le* Geum urbanum *L.* Note (*) de Mme **Renée Phelouzat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les feuilles formées par le point végétatif du rhizome et celles élaborées lors de la construction de la pousse aérienne présentent une morphologie et une phyllotaxie différentes. Le méristème apical montre une zonation nette avec un anneau initial organogène, que son devenir soit végétatif, inflorescentiel ou floral.

Le *Geum urbanum* L. possède un *rhizome plagiotrope à croissance monopodiale.* Le rhizome peut donc être considéré comme l'axe principal de la plante et les pousses aériennes florifères comme des rameaux de premier ordre.

1. Le rhizome. — *Le méristème apical du rhizome garde toujours un fonctionnement végétatif* [P. Chouard ([1]) et ses élèves, par des expériences de vernalisation, parviennent à obtenir sa transformation en méristème inflorescentiel]. La zonation y est particulièrement évidente (*fig.* 1) avec une zone apicale axiale aux cellules très vacuolisées, un anneau initial chromophile et un méristème médullaire régulier.

Les feuilles formées par cet apex sont pennées et leur disposition est alterne.

2. La pousse aérienne. — A. *Morphologie.* — La pousse aérienne provient du développement d'un bourgeon axillaire d'une feuille portée par le rhizome. Elle possède sept feuilles en général, et se termine par une fleur. *Ces feuilles, munies de larges stipules, sont trifoliolées et leur disposition se fait selon une distichie presque parfaite.*

Sur les pousses de printemps, à l'aisselle des deux dernières feuilles, se trouve une fleur portant deux bractées sur son long pédoncule. L'inflorescence terminale est donc réduite à une « cyme binodale » [L. et A. Bravais ([2])].

Sur les pousses d'été (*fig.* 2), la ramification est plus importante. F 7 axille une « cyme binodale », F 6 une « cyme de cymes ». A l'aisselle de F 5, F 4 et F 3 se présentent des « grappes terminées ». F 2 possède un bourgeon qui ne se développe pas et F 1 est stérile.

B. *Ontogénèse.* — L'ontogénèse de la pousse aérienne montre un méristème où la structure est différente selon que les coupes sont réalisées dans le plan des axes foliaires ou dans le plan des stipules; mais l'organogénèse s'y produit comme si la pousse était uniquement végétative. *L'anneau initial fournit les feuilles et il se régénère par des mitoses anticlines après chaque initiation. Aucune modification n'annonce la fleur terminale* (*fig.* 3). Les sépales de cette fleur s'élaborent à partie de l'anneau initial.

Les bourgeons axillaires de la pousse aérienne qui vont fournir des « cymes » (ceux des feuilles supérieures) montrent, dès le début de leur ontogénèse, un anneau initial très net (*fig.* 3, b.ax.). *Ainsi pour*

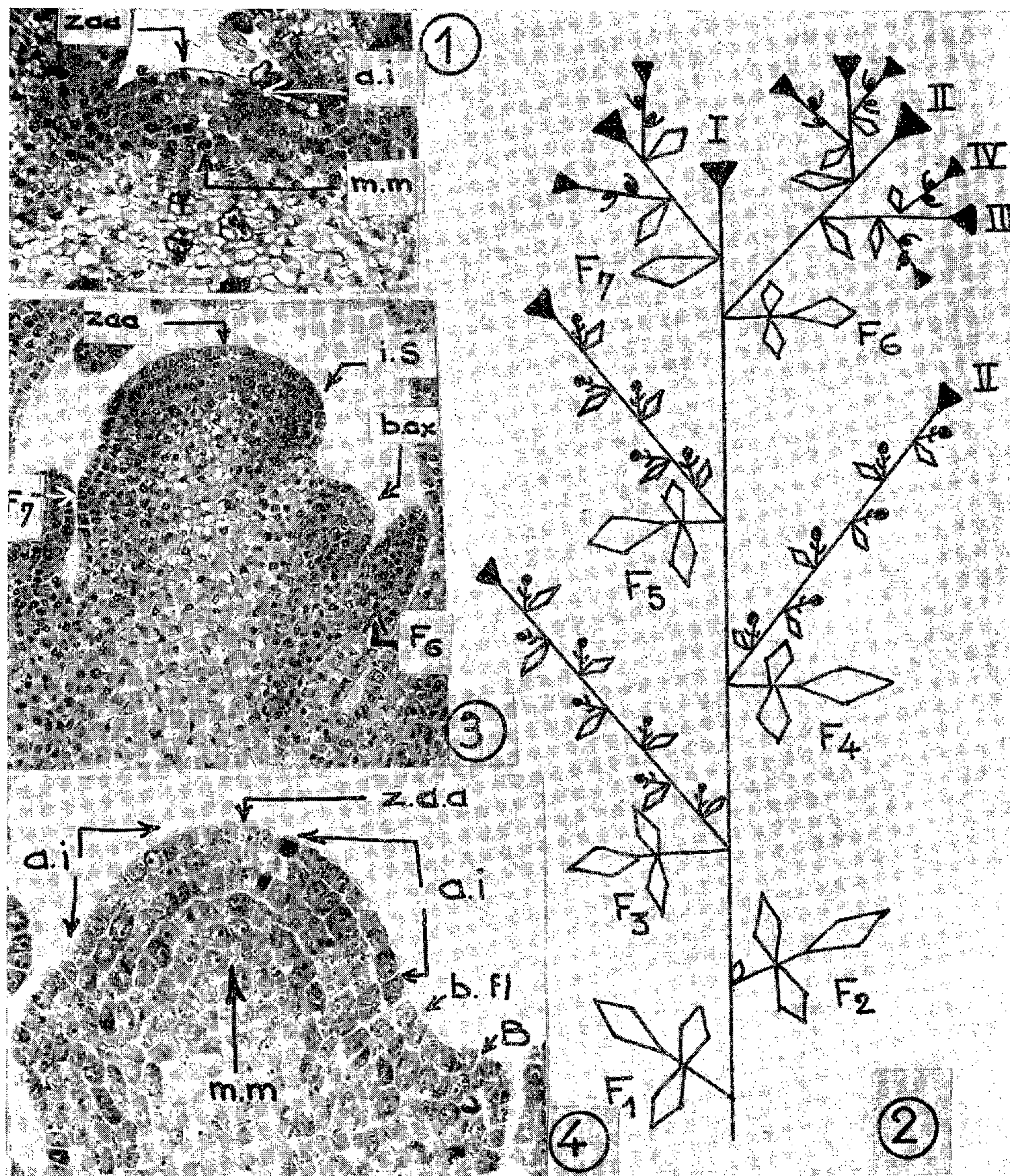


Fig. 1. — Point végétatif terminant le rhizome observé en avril. La zonation est nette par une vacuolisation très poussée de la zone apicale axiale (z. a. a.). L'anneau initial (a. i.) est chromophile et le méristème médulaire (m. m.) est formé de cellules aplaties et alignées.

Fig. 2. — Dessin schématique d'une pousse aérienne (rameau d'ordre I) développée en été. F 1 à F 7 : feuilles axillant ou non des inflorescences latérales. A l'aisselle de F 3, F 4 et F 5, ce sont des grappes terminées où seule la fleur terminale s'épanouit; les fleurs latérales, formées, restent fermées. A l'aisselle de F 6 et F 7, ce sont des cymes.

Fig. 3. — Rameau d'ordre I, montrant à l'apex l'initiation des sépales (i. S.) de la fleur terminale. La zonation y est encore évidente. Le bourgeon axillaire (b. ax.) de F 6 montre déjà un anneau initial coloré et une zone apicale axiale claire.

Fig. 4. — Apex d'un rameau d'ordre II qui est en train de former une grappe. Au-dessus de la bractée (B), le bourgeon floral (b. fl.) est visible; l'anneau initial poursuit sa régénération par des mitoses dans sa partie supérieure, assurant la croissance verticale du méristème, tandis que les cellules de sa base sont en voie de différenciation.

(Navachinehématoxyline, G × 215.)

former deux bractées et une fleur terminale, ce méristème a les caractères d'un point végétatif.

Les bourgeons axillaires de la pousse qui vont se développer en une « grappe terminée » (ceux des feuilles F 5, F 4 et F 3) présentent un apex (*fig.* 4) où le fonctionnement apparaît identique à celui qui a été décrit chez l'Aigremoine ([3]) à propos de l'inflorescence terminale qui est aussi une « grappe terminée ». Cependant, ici, la phyllotaxie est distique.

CONCLUSION. — En comparaison avec l'Aigremoine ([3]) et la Pimprenelle ([4]), il apparaît que c'est la Benoîte qui montre le mieux une zonation dans le méristème apical. Nous avons dit que les apex de ces trois plantes, qu'ils soient végétatifs ou inflorescentiels, sont caractérisés par le fonctionnement d'un anneau initial organogène.

REMARQUE. — Le terme de « cyme binodale », désignant l'inflorescence du rameau d'ordre I pour les pousses de printemps et celle des rameaux d'ordre II des feuilles supérieures des pousses d'été, peut être critiqué. La structure du méristème qui leur donne naissance, par sa zonation si évidente, et la comparaison avec les méristèmes de grappes et de cymes, conduisent plutôt à les assimiler à des « grappes à fleur terminale précoce, ramifiées en panicules ».

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) P. CHOUARD, *Ann. rev. of plant physiology*, 11, 1960, p. 191-238.

([2]) L. et A. BRAVAIS, *Ann. Sc. Nat. Bot. Fr.*, 7 et 8, 1837.

([3]) R. PHELOUZAT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2525.

([4]) R. PHELOUZAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 153.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Retentissement de la fructification sur les phénomènes d'histogenèse chez l'Aubergine et la Tomate.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bonnemain**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez ces deux plantes, sous l'influence des processus physiologiques accompagnant la fructification, il se produit, du réceptacle fructifère jusque dans la tige, une forte accélération de l'activité mitotique des cellules bordant les îlots de phloème interne. Il en résulte un développement considérable de ce tissu et, éventuellement, l'apparition d'un xylème surnuméraire.

Certaines modifications anatomiques tardives qui affectent l'appareil conducteur de diverses Dicotylédones ne sont-elles pas en liaison avec les variations du taux des phytohormones de croissance dans la plante au cours de son développement ? On reconnaît, en effet, à ces substances, des propriétés histogénétiques incontestables ([2]) et nous nous sommes demandé si, parfois, l'apparition de nouvelles structures ne coïncidait pas précisément avec une étape bien déterminée du développement susceptible d'être marquée par un changement important du métabolisme et de la teneur en auxines.

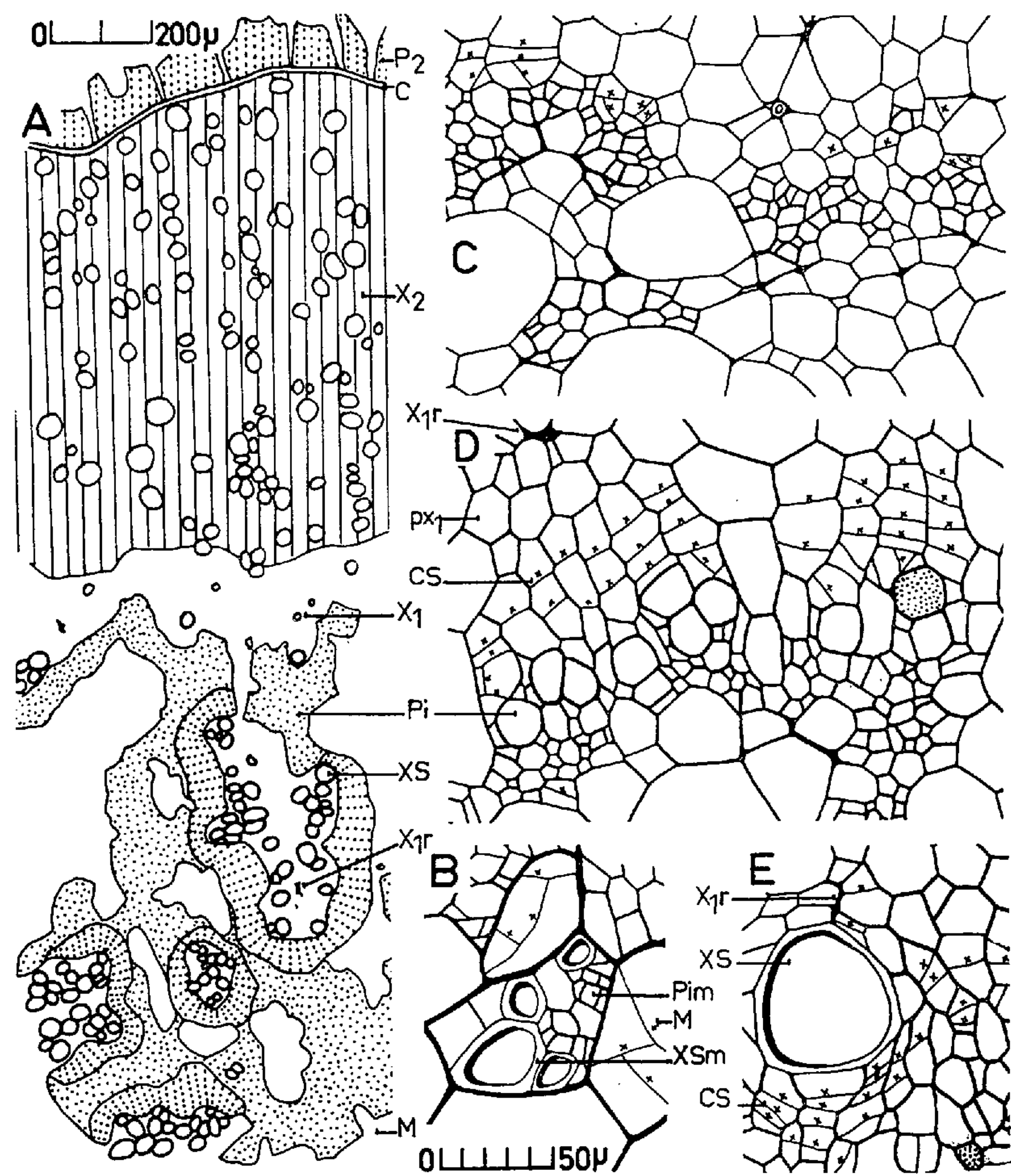
Nos recherches sur l'appareil conducteur de l'Aubergine (*Solanum Melongena* L.) ([1]) et de la Tomate (*Solanum Lycopersicum* L. ou *Lycopersicum esculentum* Mill.) ont confirmé notre hypothèse. Effectivement, nous avons mis en évidence une profonde répercussion de la fructification sur la structure anatomique dans tout le territoire situé à proximité du fruit, le pédoncule et même une partie de la tige; cette influence diminue progressivement au fur et à mesure qu'on s'en éloigne. Dans toute cette région nous avons constaté pour ces deux plantes, pendant la formation du fruit, une intense activité mitotique des cellules bordant la face externe des îlots de phloème intraxylémien. Elle entraîne une extension considérable de ce tissu qu'accompagne éventuellement l'apparition d'un xylème surnuméraire; il se constitue ainsi des massifs cribro-vasculaires inverses qui n'avaient pas été signalés par nos devanciers [([3]), ([4])].

Dans le pédoncule floral de l'Aubergine, variété violette longue des grainetiers, le phloème interne est primaire jusqu'au stade de la floraison; après la fécondation il s'accroît à la fois par différenciation indirecte des cellules du parenchyme vasculaire primaire et par constitution d'arcs cambiaux surnuméraires qui engendrent du phloème secondaire et du xylème surnuméraire (*fig.* A). L'extension de ces formations, variable d'ailleurs avec les échantillons, augmente d'une façon générale au fur et à mesure qu'on s'approche du fruit. Voici, par exemple, pour un échantillon donné, quelques nombres échelonnés depuis l'insertion sur la tige

(niveau 1) jusqu'à la base du fruit (niveau 5) :

	Niveaux.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Surface du phloème normal (mm²)....	0,71	0,62	0,80	0,96	0,81
Surface du phloème interne (mm²)....	0,47	0,52	1,1	1,64	2,88
Nombre de vaisseaux surnuméraires...	0	0	3	22	48

La proximité du fruit a une telle influence qu'il se produit parfois à sa base d'autres anomalies : petits îlots cribro-vasculaires aux dépens de cellules médullaires proches du phloème interne typique (*fig.* B) et, d'autre part, bien que plus rarement, quelques îlots de phloème inclus dans le xylème secondaire. Inversement, il n'y a plus de xylème surnuméraire dans la



Coupes transversales dans des pédoncules florant d'Aubergine (*fig.* A et B) et de Tomate (*fig.* C, D et E). Notation : C, cambium; CS, cambium surnuméraire; M, moelle; P_2, phloème secondaire; Pi, phloème interne; Pim, phloème interne d'origine médullaire; px 1, parenchyme ligneux primaire; X 1, vaisseau primaire; X 1 r, vaisseau primaire en régression; X 2, xylème secondaire; XS, xylème surnuméraire; XSm, xylème surnuméraire de nature médullaire. Les cloisonnements récents affectant les cellules du parenchyme vasculaire ont été indiqués par de petites croix.

tige et l'influence de la fructification ne s'y manifeste que par l'extension du phloème interne avec maximum au niveau d'insertion du pédoncule.

En ce qui concerne la Tomate variété Marmande des grainetiers, le phloème interne de la tige et du pédoncule floral s'accroît, jusqu'au stade floraison, par différenciation indirecte de cellules de parenchyme vasculaire primaire ainsi que par l'activité d'arcs générateurs plus ou moins diffus. On compte, par exemple, dans le pédoncule floral de 10 à 15 cloisonnements générateurs à la face externe d'un îlot de phloème interne (*fig.* C); puis après la fécondation leur nombre augmente, doublant et même triplant lorsque le jeune fruit atteint 2 cm environ. Ils peuvent constituer alors un cambium surnuméraire plus ou moins rectiligne (*fig.* D) produisant un abondant phloème secondaire centrifuge et parfois un xylème surnuméraire centripète (*fig.* E). L'importance de ces formations surnuméraires varie selon les échantillons, mais pour un spécimen donné elle atteint son maximum dans le pédoncule principal et dans la tige près de son niveau d'insertion.

L'ablation du pédoncule lors de la floraison, chez la Tomate, freine l'extension du phloème interne et inhibe la formation du xylème surnuméraire dans la région de la tige sous-jacente au pédoncule. Mais l'instillation en goutte à goutte d'une solution d'acide indole-acétique à la concentration de 10^{-4} au niveau de la section, provoque, dans cette même région de la tige, la différenciation d'un xylème surnuméraire et stimule plus ou moins l'extension du phloème interne. Nous obtenons ainsi expérimentalement les mêmes phénomènes histogénétiques que ceux qui accompagnent la fructification. Tout se passe donc comme si cette auxine ou d'autres facteurs ayant les mêmes propriétés histogènes et provenant du fruit, induisaient, sur leur parcours principalement basipète, ces modifications anatomiques.

La fructification, par ses mécanismes physiologiques (phytohormones, mobilisation des glucides, etc.), a donc une répercussion profonde sur la structure de l'appareil conducteur chez l'Aubergine et chez la Tomate.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) J. L. BONNEMAIN, 86e *Congrès des Sociétés savantes*, 1961, p. 563.

(2) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959, 863 pages.

(3) C. R. METCALFE et L. CHALK, *Anatomy of the Dicotyledons*, Oxford, 2, 1950, p. 965.

(4) F. D. VENNING, *Amer. J. Bot.*, 36, 1949, p. 559.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Collège Scientifique Universitaire, Limoges.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mode d'action comparé de l'acide gibbérellique et de la kinétine dans la dominance apicale chez* Cicer arietinum *L.* Note (*) de Mme **Éliane Hugon**, présentée par M. Raoul Combes.

Seule la kinétine s'oppose réellement à une dominance apicale. Si la gibbérelline à forte dose semble provoquer un effet analogue, c'est parce qu'elle inhibe partiellement le bourgeon apical.

En utilisant comme test des nœuds de pois chiches portant un seul bourgeon inhibé par une faible concentration d'auxine, on peut lever cette inhibition aussi bien par la gibbérelline que par la kinétine [1]. Ceci semble être en contradiction avec les idées de Wickson et Thimann [2] et avec les résultats de certaines cultures *in vitro* : la kinétine ajoutée à un milieu de White non sucré est seule capable de modifier fortement les corrélations entre les deux bourgeons cotylédonaires [3]. Au contraire dans ce cas, la gibbérelline augmente la longueur totale des pousses mais est incapable de s'opposer à l'inhibition du bourgeon dominant.

Les expériences suivantes ont été faites pour tenter d'expliquer ces divergences : des pois chiches étiolés sont décapités au-dessus de la deuxième préfeuille lorsqu'ils portent deux feuilles bien développées. Après l'opération, les ébauches cotylédonaires n'évoluent pas. Les deux bourgeons des préfeuilles poussent, mais le supérieur (bpf_2) inhibe corrélativement l'inférieur (bpf_1).

C'est contre cette inhibition que nous avons cherché à lutter à l'aide de kinétine et de gibbérelline. Des applications locales ont été faites en une seule fois, soit au niveau du bourgeon dominé (bpf_1), soit au niveau du bourgeon dominant (bpf_2) [une portion de cristal ou une goutte de solution (5o μl environ) déposés à l'aisselle du bourgeon].

1. *Application au niveau du bourgeon dominé* (bpf_1). — Le tableau I résume quelques résultats : la kinétine à forte dose permet un développement de bpf_1 comparable à celui de bpf_2. On obtient donc des plantes à deux pousses subégales. La levée d'inhibition est totale. A dose plus faible il n'y a plus d'action. La gibbérelline provoque au contraire une élongation plus grande des deux bourgeons aux concentrations de 10 à 5o mg/l, mais le rapport de leur longueur reste inchangé. Il y a stimulation générale de croissance mais pas levée d'inhibition.

2. *Application au niveau du bourgeon dominant* (bpf_2) (tableau II). — La kinétine aux mêmes concentrations favorise cette fois l'inhibition de bpf_1 dont la longueur en fin d'expérience est significativement inférieure à celle des témoins. L'influence de la gibbérelline est plus complexe et dépend des concentrations. Aux fortes doses (5o mg/l) il y a une apparente levée d'inhibition (développement important de bpf_1), mais elle correspond à une inhibition partielle de bpf_2. Aux concentrations plus faibles (10 à

20 mg/l) on observe uniquement la stimulation généralisée notée au paragraphe précédent.

Influence comparée de la gibbérelline et de la kinétine sur les corrélations entre bourgeons des deux préfeuilles du pois chiche :

	Nombre de plantes	Relevé 6 jours après le traitement. Longueur moyenne des bourgeons ax. (mm). bpf$_2$	bpf$_1$	$\frac{bpf_2}{bpf_1}$.	Relevé 12 jours après le traitement. Longueur moyenne des bourgeons ax. (mm). bpf$_2$	bpf$_1$	$\frac{bpf_2}{bpf_1}$.
I. — *Application au niveau de la première préfeuille.*							
Témoins................	20	88,5	18,2	4,9	169,6	33,2	5,1
Kinétine................	20	78,7	49,4	1,6	162,0	111,7	1,5
Gibbérelline (10 mg/l)...	20	119,4	20,4	5,8	246,4	41,9	5,9
II. — *Application au niveau de la deuxième préfeuille.*							
Témoins................	20	88,5	18,2	4,9	169,6	33,2	5,1
Kinétine................	20	94,8	7,8	12,2	176,0	11,8	14,9
Témoins................	25	101,6	7,6	13,4	187,1	20,5	9,1
Gibbérelline (10 mg/l)...	25	153,3	16,1	9,5	246,4	28,6	8,6
Témoins................	20	98,5	18,2	5,4	179,6	31,4	5,7
Gibbérelline (50 mg/l)...	20	104,5	52,1	2,0	215,5	100,8	2,1

3. *Discussion.* — L'ensemble de ces faits peut s'expliquer de la façon suivante :

1° La gibbérelline stimule tous les bourgeons et ceci d'autant plus facilement qu'ils ne sont soumis à aucune inhibition. Son aptitude bien connue à une migration rapide permet cette action généralisée. Mais en augmentant la concentration utilisée, on n'augmente pas indéfiniment la vitesse de croissance. Pour nos conditions de culture un palier est ainsi atteint au niveau du bourgeon traité (bpf$_2$) dès 20 mg/l. Au-dessus il y a même inhibition partielle de sa croissance. Au contraire, dans la même expérience, le bourgeon dominé (bpf$_1$) reçoit moins de gibbérelline et reste stimulé pour des doses plus fortes. C'est cette différence de réaction qui donne l'apparence de levée d'inhibition.

2° Au contraire la kinétine ne semble pas avoir d'effet stimulateur propre, mais elle transforme le point d'application en un centre d'attraction pour molécules diverses et en centre de synthèses ([4]). Comme toute dominance apicale comporte une action par carence ([5]), elle comblera cette carence et lèvera l'inhibition. Elle pourra aussi renforcer une dominance en augmentant le pouvoir de détournement du méristème favorisé (tableau II).

Cet effet local est possible uniquement parce qu'elle ne migre pas ([6]). C'est donc avant tout l'aptitude différente du déplacement des molécules introduites dans la plante qui est responsable du résultat obtenu. Il ne suffit pas à une substance de stimuler le métabolisme cellulaire ou la synthèse des protéines pour la rendre apte à s'opposer à des corrélations d'inhibition. Il faut pour cela que son action reste longtemps locale.

Dans un test portant un seul bourgeon inhibé par immersion dans une solution d'auxine ou d'hormone de corrélation ([1]) cette stimulation directe du métabolisme est suivie d'effet parce que la translocation ne joue pas. C'est ce qui explique la multiplicité des substances actives. Mais le test est alors sans intérêt pour déterminer les facteurs capables de lever réellement une dominance apicale.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) P. Champagnat, M. Rémy, E. Hugon et G. Cellarier, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2262.

([2]) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. Plantarum*, 2, 1958, p. 62.

([3]) E. Hugon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 776.

([4]) K. Mothes, L. Engelbrecht et O. Kulajewa, *Flora, Dtsch.*, 147, 1959, p. 445-464.

([5]) P. Champagnat, *C. R. Soc. franç. Phys. vég.*, 5, 1959, p. 95.

([6]) K. Mothes, *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 74, 1961, p. 24.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la kanamycine sur la germination des tubercules de Pomme de terre.* Note (*) de MM. **Bernard Montuelle** et **Henri Beerens**, présentée par M. Roger Gautheret.

La kanamycine, dont la solution aqueuse pénètre bien dans les tissus des tubercules de Pomme de terre, peut, à des concentrations relativement très faibles, ralentir et même empêcher leur germination.

Après avoir établi que la kanamycine, dissoute dans l'eau, pénétrait bien dans les tissus des tubercules de Pomme de terre, nous avons immergé dans une solution à 1 % de ce puissant bactéricide, pendant 1, 2, 3 et 4 jours, des pommes de terre de la variété Saskia ne présentant au début de mars, date de l'expérience, que de très faibles ébauches de bourgeons. Plus de 80 jours se sont écoulés depuis ces traitements et cependant, aucun des tubercules, conservés à la température du laboratoire, ne montre encore le moindre indice de germination. Les pousses des témoins, qui avaient été immergés pendant les mêmes temps dans de l'eau, se sont au contraire développées normalement.

Pour déterminer avec précision les concentrations et les durées qui permettent d'obtenir ce résultat, nous avons fait séjourner des tubercules non germés de la variété Bintje dans des solutions à 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 et 1 % durant 1, 2 et 4 jours. Les pommes de terre ont été ensuite, comme précédemment, maintenues 60 jours dans des conditions favorables à la croissance des bourgeons, mais la germination n'a été observée que pour les échantillons soumis 24 h aux trois concentrations les plus faibles (0,005, 0,01, et 0,02 %) et 48 h à 0,005 %. Dans les conditions expérimentales définies ci-dessus il suffit donc d'un bain de 24 h dans une solution à 0,03 % pour empêcher le développement des bourgeons.

Dans une autre série d'expériences, en vue d'éliminer les effets propres à l'immersion, la moitié apicale de tubercules non germés de la variété Bintje est posée, sur la surface de coupe, dans un récipient bas où l'on introduit une faible quantité d'une solution de kanamycine à diverses concentrations. Les chiffres figurant au tableau I donnent, 50 jours après le début de l'expérience, le nombre de tubercules germés et le nombre total de pousses émises dans chaque cas. Ils montrent d'une part, qu'il existe une relation directe entre l'augmentation de la teneur en kanamycine et la diminution du pouvoir germinatif et, d'autre part, qu'il faut pour l'annuler complètement utiliser des concentrations de bactéricide plus élevées que pour l'immersion complète des tubercules. Dans ce dernier, cas en effet, la solution est directement au contact des ébauches de bourgeons, dans l'autre au contraire pour les atteindre, l'antibiotique doit traverser une certaine épaisseur de tissus dans lesquels il pourrait se dégrader.

Tableau I.

Concentrations de kanamycine (%)	0.	0,005.	0,05.	0,1.	0,2.	0,5.
Demi-tubercules germés sur 10 en expérience	10	10	9	8	2	0
Nombre total de pousses émises par 10 demi-tubercules	59	56	49	26	12	0

Des expériences analogues ont été faites un peu plus tard sur des tubercules dont les germes avaient commencé à se développer légèrement. Nous avons constaté que, pour un demi-tubercule d'un poids moyen de 20 g, si l'apport de kanamycine est supérieur à 30 mg les jeunes bourgeons dégénèrent; s'il est compris entre 30 et 5 mg les pousses ne s'accroissent pas; s'il est inférieur à 5 mg la germination est normale.

Cet ensemble de résultats expérimentaux, sans nous permettre pour l'instant d'expliquer la nature du mécanisme mis en jeu, montre clairement que la kanamycine peut, à des concentrations relativement très faibles et dans les conditions précisées, ralentir et même empêcher la germination des tubercules de Pomme de terre.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(*Institut de Botanique, Lille.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action d'alcools diterpéniques sur la biosynthèse des caroténoïdes et du phytol à partir d'acétate ^{14}C-2 chez les plantules de Maïs.* Note (*) de M. **Claude Costes**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Par une technique de dilution isotopique de l'acétate ^{14}C-2, il est montré que le géranylgéraniol et le géranyllinalool sont des précurseurs des caroténoïdes foliaires. Le géranylgéraniol apparaît comme le précurseur commun au β-carotène et au phytol de la chlorophylle.

Plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse suivant laquelle le géranylgéraniol serait le précurseur commun au phytol et aux caroténoïdes [(1) à (4)]. D'autre part, Demole et Lederer ont suggéré le rôle du géranyllinalool dans la biosynthèse des caroténoïdes (5). Dans le présent travail nous avons cherché à savoir si le géranylgéraniol et le géranyllinalool participent à la synthèse du β-carotène, de la lutéine et du phytol des chlorophylles dans les feuilles vertes.

Ne disposant pas de ces substances marquées au ^{14}C, nous avons fait des expériences de dilution isotopique. Chaque alcool diterpénique, en solution dans du « Tween 80 » à 0,5 ‰, est introduit dans un lot de feuillles de Maïs étiolé, en présence d'acétate radioactif, par infiltration sous vide. Les feuilles sont ensuite éclairées pendant 30 h. Si l'un de ces alcools dilue l'activité du ^{14}C provenant de l'acétate dans le caroténoïde étudié, il peut être considéré comme un précurseur situé après l'acétate dans la biosynthèse.

Le phytol et l'isophytol sont des produits « Light » purifiés sur acide silicique. Le géranyllinalool a été obtenu par synthèse (5) et nous avons préparé le géranylgéraniol par transposition allylique du géranyllinalool (6). Les caroténoïdes sont extraits et analysés selon une technique décrite précédemment (7). Le β-carotène est rechromatographié sur alumine et la lutéine sur Ca CO_3 en solution benzénique. Après une chromatographie sur cellulose, les chlorophylles *a* et *b* sont saponifiées et le phytol est caractérisé sur chromatoplaques (5). Les comptages sont faits par scintillation liquide après décoloration des pigments par la lumière ultraviolette. Les nombres rapportés dans cette publication représentent chacun la moyenne de trois résultats homogènes.

Dans une expérience préliminaire nous avons vérifié que l'éclairement des feuilles étiolées de Maïs entraîne non seulement l'apparition des chlorophylles, mais aussi une synthèse active des caroténoïdes : au bout de 24 h, la teneur en β-carotène est multipliée par 2,85 et celle de la lutéine par 1,37.

Nous avons également vérifié que dans ces conditions expérimentales, l'acétate ^{14}C-2 était bien incorporé dans les caroténoïdes. Nous avons obtenu les résultats consignés dans le (tableau I).

Dans une première série d'expériences nous avons éprouvé notre technique de dilution isotopique avec le phytol et l'isophytol. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II. Ce tableau montre que l'acétate ^{14}C-2 est bien intégré dans le phytol des chlorophylles et que seul le phytol

fourni aux feuilles diminue l'activité incorporée dans le phytol des deux chlorophylles. Or nous savons que la dernière étape de la synthèse chlorophyllienne est la phytolisation des chlorophyllides ([8]).

Le phytol absorbé par les feuilles est donc bien utilisé dans la synthèse de leurs chlorophylles. En revanche, l'isophytol et le phytol, inactifs sur l'incorporation de l'acétate ^{14}C-2 dans le β-carotène et la lutéine ne participent pas à la bisoynthèse des caroténoïdes.

TABLEAU I.

Pigment.		Teneurs en µg/g de feuille.	Activité incorporée cpm/g de feuille.	Activité incorporée % par rapport à l'activité totale incorporée dans la feuille.
β-carotène........	1	26,6	10 000	0,90
	2	29,8	11 820	0,72
Lutéine...........	1	43,9	2 510	0,22
	2	39	3 100	0,19

Dans une seconde série d'expériences nous avons essayé le géranylgéraniol et le géranyllinalool (tableau II). Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

TABLEAU II.

Pigments.		Témoins.	+ isophytol.	+ phytol.	Témoins.	+ géranyllinalool.	+ géranylgéraniol.
β-carotène :							
Activité incorporée.	cpm/g de feuilles...	2 095	2 205	1 940	2 383	841	505
	%...............	100	105	93	100	35,2	21,6
Lutéine :							
Activité incorporée.	cpm/g de feuilles...	660	633	628	–	–	–
	%...............	100	96	95,5	–	–	–
Phytol de la chlorophylle a :							
Activité incorporée.	cpm/g de feuilles...	4 653	4 882	3 078	2 696	3 640	1 604
	%...............	100	105	66	100	135	59,5
Phytol de la chlorophylle b :							
Activité incorporée.	cpm/g de feuilles...	2 133	1 916	1 162	959	1 181	967
	%...............	100	90	54,5	100	123,3	101

— le géranylgéraniol et le géranyllinalool diluent fortement l'activité incorporée dans le β-carotène foliaire à partir de l'acétate ^{14}C-2;

— le géranylgéraniol dilue l'activité incorporée dans le phytol de la chlorophylle *a*, comme le phytol dans la série précédente d'expériences. Il faut remarquer l'absence de dilution de la radioactivité dans le phytol de la chlorophylle *b*, fait nouveau dont la signification ne nous apparaît pas.

Une dernière série d'expériences a permis d'étendre ces résultats à la lutéine. Nous résumons dans le tableau III les nombres obtenus :

TABLEAU III.

Pourcentages d'activité incorporée à partir de $^{14}CH_3$—COONa *par rapport aux témoins.*

	Témoins.	+ géranyllinalool.	+ géranylgéraniol.
β-carotène	100	46	37,4
Lutéine	100	24,5	42,4

Ces données semblent apporter la preuve expérimentale du rôle du géranylgéraniol comme précurseur immédiat du phytol et comme intermédiaire dans la synthèse du β-carotène et de la lutéine. Il apparaît comme le métabolite situé au carrefour des voies de biosynthèse des chlorophylles et des caroténoïdes chloroplastiques. Le géranylgéraniol et le géranyllinalool sont interchangeables dans la biosynthèse des caroténoïdes. Il est possible que la chaîne polyénique en C_{40} résulte de la condensation de ces deux alcools diterpéniques, chacun pouvant, *in vivo*, se transformer réversiblement en son isomère allylique.

Il serait évidemment souhaitable de confirmer ces données par l'incorporation de ces alcools marqués avec ^{14}C ou avec ^{3}H.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. KUHN et C. GRUNDMANN, *Ber.*, 65, 1932, p. 1880.
(2) L. RUZICKA, *Experientia*, 9, 1953, p. 357.
(3) E. C. GROB, K. KIRSCHNER et F. LYNEN, *Chimia*, 15, 1961, p. 308.
(4) T. W. GOODWIN, *Ve Congrès International de Biochimie*, Moscou, 1961.
(5) E. DEMOLE et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1128.
(6) L. RUZICKA et G. FIRMENICH, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 392.
(7) C. COSTES, *Ann. Agron.*, Suppl. I, A, 1958, p. 35.
(8) A. A. SCHLYK, V. L. KALER et G.-M. PODCHUFAROVA, *Ve Congrès International de Biochimie*, Moscou, 1961, p. 456.

(*C. N. R. A., Station centrale de Physiologie végétale, Versailles.*)

GÉNÉTIQUE. — *État physiologique du pupille dans l'hybridation végétative.* Note (*) de M. **Fernand Chodat**, transmise par M. Louis Emberger.

En divers pays s'accumulent les documents décrivant les conséquences de l'hybridation végétative par voie de greffe. Renouvelé, ce traitement provoque un ébranlement de la stabilité du pupille, désordre où surgissent certains caractères du taxon inducteur appelé mentor. L'étrangeté de ces constatations justifie une analyse des circonstances physiologiques au sein desquelles le pupille gagne ou perd certains caractères. Un tel examen peut contribuer à l'interprétation des cas de transfert de l'information génétique hors conjugaison.

Un système greffé comporte un hypobiote enraciné et un épibiote adjoint. L'un ou l'autre peut servir de mentor. Pour obtenir des résultats, avec certaines couples de génomes au moins, deux conditions sont nécessaires :

1° Le pupille, partenaire à influencer, doit subir un effeuillage quasi total et renouvelé, alors que le mentor conserve au cours de l'expérience son appareil foliaire intact. Ce régime confère au pupille une débilité propice à l'installation des modifications sus-nommées. Dans certains cas où l'équilibre minimal est rompu, la débilité du pupille peut l'amener à une dessiccation fatale qui rappelle le phénomène décrit par K. D. Dang [1] chez les Lins mutilés.

Les substances spécifiques d'un taxon carbo-autotrophe, allant des ergones aux acides nucléiques, s' « organisent » par couplage des produits de la photosynthèse aux matériaux réduits de la sève brute. Cette condition est celle d'une plante témoin non greffée et, dans une très large mesure aussi, celle du mentor. Ce dernier est donc normalement approvisionné en molécules plastiques et informatrices conformes à son génotype. A cet égard, le pupille est en état d'infériorité notoire; ses fonctions sont réduites, plus ou moins, à celles d'un tissu conducteur amenant les sèves du mentor jusqu'aux fleurs en voie de formation sur le pupille. Étamines et ovules sont alors bâtis avec des matériaux où prédominent des substances étrangères, celles du mentor. La possibilité d'un conditionnement somatique partiel de la caractérogenèse est dès lors plus concevable.

2° La deuxième condition a trait aux âges respectifs des deux partenaires : le pupille doit être nettement plus jeune que le mentor.

Une situation analogue à celle du pupille semble surgir dans des expériences bien différentes : chaque botaniste est frappé par la réduction d'expression spécifique, propre à beaucoup de cultures de tissus. Celles-ci sont, en effet, dans la situation d'un pupille débile, ravitaillé par les composantes du milieu, plastiquement et énergétiquement assuré d'une vie mineure grâce au sucre offert. Par vie mineure, sort de la majorité des cultures de tissus, sinon de toutes, on entendra la prolifération parenchy-

mateuse, à peine vascularisée et démunie d'organes. Seuls, des inducteurs tirés de la collection des substances formées (au moins massivement) en carbo-autotrophie, éveilleront ce parenchyme aux possibilités morphogénétiques engendrant racines et feuilles. On voit donc qu'ici, la carbo-hétérotrophie auxiliaire remplace mal les synthèses opérées au cours de la photosynthèse. L'avenir nous dira, si la vie mineure de la culture de tissu d'un taxon le prédispose à une instabilité génétique, plus particulièrement au contact d'un mentor ?

Bien qu'utile, l'analyse physiologique ne suffit pas pour résoudre l'énigme actuelle du *mécanisme* de l'ébranlement génétique consécutif aux opérations renouvelées de greffe. La découverte de nouveaux itinéraires de molécules informatrices s'impose. Ce chantier est déjà ouvert : des expériences récentes mettent en évidence une spécificité complémentaire du DNA, dite spécificité conférée par la cellule hôte et orientent la Biologie vers une conception élargie du transfert des caractères.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) K. D. DANG, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 69, 1959, p. 346 à 480.

(*Institut de Botanique générale, Université de Genève.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un cyclitol nouveau, le « leucanthémitol » isolé de la Grande Marguerite,* Chrysanthemum Leucanthemum *L. Sa recherche dans quelques autres Composées-Anthémidées.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Dans une précédente Note [1], j'ai signalé la présence de viburnitol chez plusieurs Composées-Anthémidées. Le présent travail poursuit la recherche des cyclitols dans ce groupe botanique; en particulier, il décrit un composé nouveau isolé de la Grande Marguerite et pour lequel je propose le nom de « leucanthémitol ».

1. Leucanthémitol. — *Extraction.* — Les capitules de Grande Marguerite récoltés en mai-juin sont séchés [2] et épuisés par l'acétone (Soxhlet). L'extrait obtenu, repris par l'eau bouillante, est soumis à la fermentation par la levure de boulanger puis à la défécation par le sous-acétate de plomb. Après élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, le filtrat jaune concentré est mélangé avec du sable. La masse sèche subit alors une série d'épuisements par l'acétone. Chacune des fractions obtenues évaporée à consistance extractive est dissoute dans un peu d'alcool bouillant. Le cyclitol cherché cristallise dans la plupart des fractions après addition d'éther et amorçage. Une quantité appréciable de ce composé est encore récupérée par traitement analogue des liqueurs mères et alcools de lavage. Rdt 0,15 brut pour 100 g sec. Une ou deux cristallisations dans l'alcool à 95° (additionné d'éther) fournissent le leucanthémitol pur.

Propriétés et constitution. — Prismes incolores, anhydres, solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool (plus que le viburnitol), insolubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme. F 131°,5, avec sublimation au-delà sans décomposition $[\alpha]_D$ 101°,5 (eau, c—1,5 %) (le plus actif des cyclitols naturels connus).

Le leucanthémitol est lentement soluble à froid dans H_2SO_4 ou la lessive de soude, sans coloration. Il n'est pas acide au bicarbonate de sodium. Sa solution à 2 % n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb. Il ne fermente pas, ne colore pas l'orcinol chlorhydrique et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Sa composition centésimale lui attribue la formule $C_6H_{10}O_4$. Il n'est pas méthoxylé. Son acétylation pyridinée n'a pas permis d'obtenir d'acétate à l'état cristallisé, mais le dosage d'acétyle effectué par différence indique l'existence de quatre hydroxyles acétylables. Il fixe le brome à froid; en présence de $HgCl_2$ son absorption d'iode correspond à un mélange de dérivés mono- et diiodés.

Son spectre d'absorption dans l'infrarouge confirme la présence d'hydroxyles et l'absence de carboxyles [3]. Par sa formule, ses quatre fonctions alcools et son caractère non saturé, le leucanthémitol appartient au groupe des cyclohexène-tétrols.

Configuration. — L'absence de coloration avec $FeCl_3$ et l'insolubilité dans la potasse alcoolique montrent que les hydroxyles, non phénoliques, sont placés en 1, 2, 3, 4, la double liaison occupant la position 5-6.

Pour de tels composés, la théorie prévoit dix stéréoisomères : deux inactifs et huit actifs, énantiomorphes deux à deux. Le leucanthémitol est le premier représentant de ces huit tétrols. Un seul cyclohexène-tétrol naturel est actuellement connu, le conduritol, isolé par K. Kubler en 1908 des écorces de *Gonolobus Condurango* (Asclépiadacées); il est inactif et répond à la configuration 1,4/2,3 (G. Dangschat et H. O. L. Fischer, 1939).

Par hydrogénation catalytique par l'oxyde de platine, le leucanthémitol a fourni le cyclohexane-tétrol correspondant ou dihydro-eucanthémitol (prismes, F 161°, $[\alpha]_D -40°$). Or, les cyclohexane-tétrols actifs sont connus : Th. Posternak et coll. ([4]) les ont préparés, soit par oxydation biochimique incomplète des DL-tétrols, soit par oxydation biochimique du dihydroconduritol ou du viburnitol suivie d'une hydrogénation catalytique des cétones formées. Les constantes des quatre L-tétrols sont les suivantes : 1,2/3,4 (F 218°, $[\alpha]_D -73°,7$); 1, 2, 3/4 (F 158-160°, $[\alpha]_D -35°,8$); 1, 2, 4/3 (F 161°, $[\alpha]_D -38°,5$); 1, 3/2, 4 (F 146-148°, $[\alpha]_D -28°,8$). Il semble donc qu'on puisse identifier le dihydro-leucanthémitol au tétrol 1, 2, 4/3. Toutefois, la comparaison de leurs spectres dans l'infrarouge serait désirable et sera effectuée dès que possible. Sous cette réserve, le leucanthémitol a la configuration 1, 2, 4/3.

Des composés voisins qui diffèrent par leur degré d'hydroxylation ou d'hydrogénation coexistent souvent chez les végétaux; issus d'une même biogenèse, ils ont des configurations analogues. Or, le leucanthémitol des *Chrysanthemum* est accompagné de viburnitol $C_6H_{12}O_5$ (cyclohexane-pentol 1, 2, 4/3,5); toute transformation mutuelle entre ces deux cyclitols sans changement d'orientation des hydroxyles exige pour le leucanthémitol l'une des deux configurations 1, 2, 4/3 ou 1, 3/2, 4. Ces conceptions biogénétiques s'accordent avec le résultat trouvé ci-dessus. Il faut remarquer que l'oxydation biochimique du viburnitol réalisée par Posternak et Reymond conduit au tétrol 1, 3/2, 4 et fait donc intervenir un mécanisme différent.

2. Examen de quelques Composées-Anthémidées. — En vue de rechercher le leucanthémitol, le viburnitol et d'autres cyclitols éventuels, j'ai appliqué la méthode d'extraction décrite ci-dessus aux feuilles de 20 espèces classées comme suit :

Genre *Chrysanthemum*. — Section *Pyrethrum* Gaertn. : Sous-section *Leucanthemum* DC. : *C. Leucanthemum* L.; *C. maximum* Ramond; *C. arcticum* L.; *C. uliginosum* Pers. Sous-section *Pyrethrum* DC. : *C. corymbosum* L.; *C. Parthenium* Bernh.; *C. cinerariæfolium* Vis. Sous-section *Balsamita* Desf. : *C. Balsamita* L.

Autres sections : *C. segetum* L.; *C. Myconis* L.; *C. frutescens* L.; *C. macrophyllum* Waldst. et Kit.

Genres voisins : *Anthemis nobilis* L.; *Achillea Ageratum* L.; *A. clypeolata* Sibth. et Sm.; *A. Filipendulina* Lam.; *A. ligustica* All.; *A. Millefolium* L.; *A. Ptarmica* L.; *Tanacetum vulgare* L.

Le leucanthémitol a seulement été isolé de trois espèces : *Chrysanthemum Leucanthemum*, *C. maximum* et *C. corymbosum*. On sait que ces trois plantes renferment du viburnitol. Chez le *C. Leucanthemum*, les deux cyclitols ont été isolés des feuilles radicales et caulinaires, des tiges et des capitules; le viburnitol est surtout abondant dans les feuilles; par contre, le leucanthémitol domine dans les tiges et surtout dans les capitules; ces derniers ont fourni très peu de viburnitol. Chez les deux autres *Chrysanthemum*, les deux cyclitols ont été isolés des tiges et des feuilles; les capitules ont fourni uniquement du leucanthémitol. Bien que l'*Achillea Millefolium* et le *Tanacetum vulgare* soient aussi des espèces à viburnitol, leurs capitules n'ont pas fourni de leucanthémitol.

Un autre cyclitol, le L-inositol $C_6H_{12}O_6$ (cyclohexane-hexol 1, 2, 4/3, 5, 6) a été isolé des *Chrysanthemum arcticum* (feuilles), *C. uliginosum* (feuilles, Rdt 0,015, capitules) et *Anthemis nobilis* (feuilles, Rdt très faible). Identification : F 247°, $[\alpha]_D - 65°$, concordance du spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui d'une substance de référence. La configuration du L-inositol correspond à celle du viburnitol : ces deux cyclitols obtenus à partir d'espèces voisines seraient donc issus de mécanismes biogénétiques semblables.

Ainsi, le leucanthémitol, le viburnitol et le L-inositol ont seulement été rencontrés chez quelques espèces d'Anthémidées; la plupart des *Chrysanthemum* et *Achillea* semblent en être dépourvus; leur répartition est sans rapport avec la systématique. Ces trois cyclitols s'ajoutent aux deux éthers méthyliques du L-inositol déjà signalés dans cette tribu, le québrachitol des *Artemisia* et le L-pinitol de l'*A. Dracunculus* (5). Malgré l'hétérogénéité biochimique des Anthémidées, une liaison biogénétique apparaît si l'on considère que toutes ces substances dérivent du L-inositol. Une autre publication montrera que ce dernier est le principal cyclitol des Composées.

En résumé, un cyclitol nouveau, le leucanthémitol, a été décrit : c'est le L-cyclohexène-tétrol 1, 2, 4/3. Isolé de trois espèces de *Chrysanthemum*, il coexiste avec le L-viburnitol. Le L-inositol a été isolé de deux espèces voisines.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 131.

(2) 12 000 capitules, soit 8 kg frais, ont fourni 1 520 g de matériel sec.

(3) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(4) TH. POSTERNAK et H. FRIEDLI, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 251; TH. POSTERNAK et D. REYMOND, *ibid.*, 38, 1955, p. 195.

(5) V. PLOUVIER, *Ann. Pharm. franç.*, 7, 1949, p. 192; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1913.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Localisation des alcaloïdes dans le fruit et la graine de l'*Areca Catechu *L.* Note (*) de M. **Henry-Pierre Guérin**, présentée par M. René Souèges.

Les alcaloïdes de la noix d'Arec sont localisés dans les ruminations. On trouve également des alcaloïdes dans les parties les plus externes et les plus internes du péricarpe de l'Aréquier.

Les alcaloïdes de l'Aréquier avaient été étudiés du point de vue chimique par Jahns, de 1888 à 1891 ([1]), mais ce n'est qu'en 1894 que Osenbrüg ([2]) recherchait la localisation de ces alcaloïdes dans la graine. Ses travaux l'amenaient à considérer que les alcaloïdes se trouvent exclusivement dans les ruminations. Mais Barth ([3]), en 1898, employant des méthodes à peu près identiques à celles d'Osenbrüg, contredisait les résultats obtenus par son prédécesseur; pour lui, les alcaloïdes n'existaient que dans les cellules de l'albumen.

On peut aisément critiquer les méthodes utilisées aussi bien par Osenbrüg que par Barth, qui, l'un et l'autre, ont tenté de séparer les ruminations du reste de la graine, alors que la complexité du réseau que forment ces ruminations rend cette opération impossible de façon satisfaisante. Les conclusions de Barth ayant été confirmées par Tunmann ([4]) en 1911, la question semblait définitivement résolue, et l'on pouvait croire que les alcaloïdes de la noix d'Arec se trouvaient bien dans l'albumen et non dans les ruminations : c'est ce que pensait Goris ([6]) résumant ces travaux, Gatin ([5]) rappelant simplement les résultats contradictoires d'Osenbrüg et de Barth.

Poursuivant des travaux antérieurs ([7]), nous avons voulu savoir lequel des deux premiers auteurs qui avaient étudié la question avait raison, et si les alcaloïdes se trouvaient, soit uniquement dans les ruminations, soit uniquement dans l'albumen, ou, éventuellement, dans toutes les parties de la graine. Nous avons été amené à rechercher également la localisation des alcaloïdes dans la paroi du fruit.

Nous avons initialement utilisé pour nos recherches ce que nous appellerons « imprégnation par contact ». Cette méthode consiste simplement à appliquer l'organe à étudier du point de vue chimique contre une feuille de papier pour chromatographie, imprégnée d'un réactif approprié. Nous avons utilisé, dans le cas présent, pour la recherche des alcaloïdes, le réactif de Dragendorff. C'est ainsi que si l'on applique une portion bien plane de noix d'Arec, fraîche ou sèche, contre une feuille imprégnée de réactif de Dragendorff, on voit se dessiner en rouge, sur le papier coloré en jaune par le réactif, un réseau complexe qui correspond exactement à celui des ruminations de la graine; il semble donc évident que les alcaloïdes se trouvent bien dans les ruminations (*fig.* 1).

Ayant pratiqué la même opération avec des fragments du péricarpe, nous avons observé deux zones colorées en rouge : une à la partie tout à fait externe, l'autre, moins accentuée, au voisinage immédiat de l'endocarpe. Nous avons ensuite utilisé les méthodes habituelles employées en micrographie, pour localiser de façon plus précise les alcaloïdes dans les organes étudiés.

La graine de l'*Areca Catechu* possède deux téguments, dont l'externe est seul vascularisé. Les deux téguments procèdent l'un et l'autre à l'élaboration des ruminations qui s'enfoncent dans l'albumen en longs cordons ramifiés et anastomosés (*fig.* 1) parcourus au centre par un faisceau libéroligneux, prolongement de ceux du tégument externe.

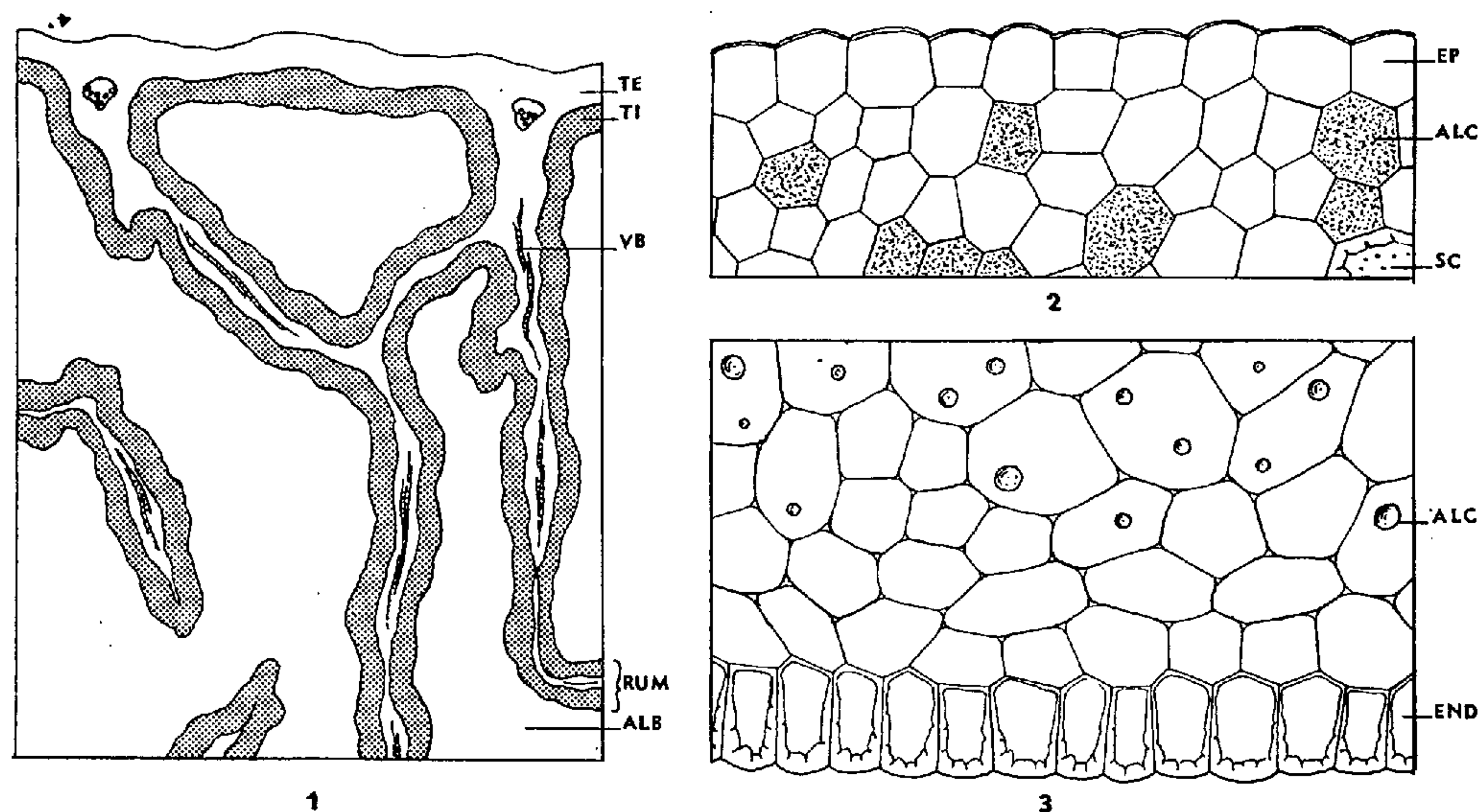


Fig. 1. — Graine d'*Areca Catechu* : coupe transversale. TE, tégument externe et ses prolongements dans les ruminations; TI, tégument interne et ses prolongements dans les ruminations; VB, vaisseaux du bois; ALB, albumen; RUM, ruminations. (G × 20.)

Fig. 2 et 3. — Péricarpe d'*Areca Catechu*. Coupes transversales des parties externes et internes du péricarpe. EP, épicarpe; ALC, alcaloïdes; SC, cellule scléreuse; END, endocarpe. (G × 300.)

Sur des coupes de graine, traitées par le réactif de Dragendorff, on voit, colorées en rouge, les grosses cellules les plus externes des ruminations, celles qui appartiennent au prolongement du tégument interne, ainsi que les cellules du tégument interne lui-même. Si l'on imprègne la graine fraîche du même réactif, par immersion prolongée, on constate une localisation identique de la coloration rouge. En immergeant des fragments de graines fraîches pendant plusieurs jours dans le réactif de Bouchardat et en pratiquant ensuite des coupes comme dans l'expérience précédente, on constate une coloration brune caractéristique des alcaloïdes toujours localisée dans le tégument interne et ses prolongements dans les ruminations. Des coupes traitées par le réactif de Mayer ont confirmé les précédents résultats.

L'imprégnation par contact nous ayant révélé la présence d'alcaloïdes dans la paroi du fruit, nous avons également voulu nous assurer de la localisation de ces alcaloïdes. Des coupes du péricarpe traitées de façon identique à celle qui est utilisée pour la graine nous ont permis de constater que ces alcaloïdes se trouvent, dans la partie externe du mésocarpe, à l'intérieur de plusieurs des cellules du parenchyme cellulosique situé sous l'épicarpe (*fig.* 2); ces cellules sont assez nombreuses, mais les réactifs tout d'abord utilisés (Dragendorff et Bouchardat) ne donnent pas de colorations très nettes; la raison en est sans doute que toutes ces cellules contiennent du tanin auquel les alcaloïdes sont plus ou moins associés. Cependant, le réactif de Mayer nous a donné une coloration jaune caractéristique dans toute la partie externe du péricarpe.

Dans la partie profonde du mésocarpe, la présence des alcaloïdes se manifeste de façon différente : certaines des cellules du parenchyme contiennent un ou plusieurs globules d'aspect huileux colorés en rouge vif ou en brun selon qu'on utilise le réactif de Dragendorff ou celui de Bouchardat (*fig.* 3); ces globules ne se colorent pas par le Soudan III et ne sont pas solubles dans les solvants des matières grasses. On sait depuis les travaux de Jahns [1] et ceux de Hebeisen [8] que la noix d'Arec contient plusieurs alcaloïdes; il est vraisemblable qu'il en est de même du péricarpe, et ce n'est peut-être pas le même alcaloïde qui existe, ou qui prédomine, dans les parties externes et internes du fruit.

Il ressort de nos recherches que les alcaloïdes de la graine de l'*Areca Catechu* sont localisés uniquement dans le tégument interne et ses prolongements dans les ruminations, mais qu'il existe également des alcaloïdes, en plus faible quantité, dans les zones externes et internes du péricarpe.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) E. JAHNS, *Berichte chemische Gesels.*, 1888, p. 3404; 1890, p. 2973; 1891, p. 2615 et *Archiv der Pharmacie*, 1891, p. 669.

(2) OSENBRÜG, *Dissertation*, Marburg, 1894.

(3) H. BARTH, *Dissertation*, Zurich, 1898; *Bot. Centralblatt*, 1898, p. 342 et 369, 1 figure.

(4) O. TUNMANN, *Pharm. post.*, Wien, n° 69, 1911, p. 703.

(5) C. L. GATIN, *Les Palmiers*, O. Doin, Paris, 1912.

(6) AL. GORIS, *Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux*, Lechevalier, Paris, 1914.

(7) H. P. GUÉRIN, *Thèse Doct. Sc.*, Bordeaux, 1945; *Ann. des Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 10, 1949.

(8) F. HEBEISEN, *Inaugural-Dissertation*, Université de Berne, Zurich, 1916.

(*Laboratoire des Travaux pratiques de Micrographie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *L'étude immunoélectrophorétique de la structure antigénique des Mollusques est-elle susceptible de résoudre certaines difficultés de leur taxonomie* ? Note (*) de MM. **Philippe Tran Van Ky, Francis Rose** et **Francis Laude**, transmise par M. René Fabre.

Les premiers résultats très satisfaisants permettent d'espérer que l'analyse immunoélectrophorétique apportera un critère supplémentaire de valeur pour la taxonomie des Mollusques. En dépit de ses inconvénients techniques son emploi sera particulièrement justifié dans l'étude d'espèces dont le rôle d'hôte intermédiaire dans les helminthiases humaines et vétérinaires est connu ou suspecté.

La taxonomie des Mollusques repose actuellement sur l'étude des coquilles, de l'anatomie des organes génitaux et des facteurs écologiques [(1), (2), (3)]. A ces trois critères et en raison des problèmes qu'ils laissent en suspens des auteurs ont proposé d'adjoindre des arguments d'ordre biochimique ou immunologique [(1), (4), (5), (6)]. Dans cet esprit et compte tenu de notre expérience en d'autres domaines [(7), (8), (9), (10)], nous étions naturellement incités à apprécier l'intérêt éventuel de l'analyse immunoélectrophorétique des substances protéidiques solubles des Mollusques. Nos antigènes ont été préparés à partir des corps entiers lyophilisés de diverses espèces : *Australorbis glabratus* (Say, 1818) (souche brésilienne); *Planorbis corneus* (L., 1758); *Limnea palustris* (Müller, 1774); *L. stagnalis* (L., 1758); *L. limosa* (L., 1759). Cet antigène brut a été soumis ensuite à une extraction mécanique réfrigérée par une solution ClNa 0,018 M. Après centrifugation réfrigérée, le surnageant a été dialysé et lyophilisé (antigène standard).

Quatre antisérums (*A. glabratus*, *P. corneus*, *L. palustris*, *L. stagnalis*) ont été obtenus par l'injection hebdomadaire, par voie sous-cutanée, des antigènes bruts additionnés d'adjuvant de Freund, poursuivie 16 semaines environ. La planche ci-contre schématise les immunoélectrophorégrammes des antigènes standards pour lesquels nous disposions d'immunsérums homologues et analyse les réactions croisées obtenues en appliquant chacun de nos antisérums contre les six antigènes standards que nous possédions.

Nous avons d'abord été heureusement surpris par la rapidité de l'immunisation et par la qualité des immunoélectrophorégrammes qui lors des réactions homologues sont permis dans chaque cas l'identification d'une quinzaine d'arcs de précipitation très nettement dessinés. Nous avons encore constaté que les communautés antigéniques mises en évidence entre les diverses espèces considérées correspondent à celles qui étaient prévisibles en fonction de leur classification actuelle. Dans ces conditions, et en raison de notre expérience acquise d'autre part, l'analyse immunoélectrophorétique nous paraît devoir constituer un argument taxonomique de valeur chaque fois qu'il s'agira de comparer des espèces voisines. Par contre, dès que les espèces s'éloignent dans la systématique

il nous paraît illusoire d'attendre de cette méthode des renseignements d'ordre phylogénétique, parce que, seules ou presque sont révélées les fractions protéidiques qui constituent l'originalité de chaque espèce tandis que reste pratiquement masquée, sans doute faute d'une antigénicité

Antigènes analysés	Immunoélectrophorégrammes	Nombre de fractions révélées	Fractions communes aux antigènes :				
			A. glabratus	P. corneus	L. palustris	L. stagnalis	L. limosa
A. glabratus		15	15	9	4	4	4
P. corneus		15	9	15	4	4	3
L. palustris		15	5	4	15	11	8
L. stagnalis		16	4	4	11	16	8

suffisante, l'importante communauté protéidique qui singularise les familles même les plus naturelles et *a fortiori* celle qui justifie des groupements systématiques plus vastes. Il est vraisemblable que cette remarque pourrait s'appliquer à toutes les techniques immunologiques quelle que soit la nature chimique des substances antigéniques qu'elles révèlent.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) G. RANSON, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 276.
(2) C. A. WRIGHT, *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 55, 1961, p. 225.
(3) G. MANDAHL-BARTH, *Les hôtes intermédiaires de Schistosoma* (*Monographies de l'O. M. S.*, 37, 1959, 138 pages).
(4) C. A. WRIGHT, *J. Linn. Soc.* (*Zool.*), 44, 1959, p. 222.
(5) C. A. WRIGHT, *Ann. Trop. Med. Parasit.*, 54, 1960, p. 1.
(6) M. KAMINSKI et C. WILLIAMS, *J. Med. Bordeaux*, 130, 1953, p. 291.
(7) J. BIGUET, S. ANDRIEU et P. TRAN VAN KY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2167.
(8) J. BIGUET, A. CAPRON, P. TRAN VAN KY et R. D'HAUSSY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3600.
(9) J. BIGUET, P. TRAN VAN KY et S. ANDRIEU, *Bull. Soc. Pharm. Lille* (sous presse).
(10) J. BIGUET, P. TRAN VAN KY et S. ANDRIEU, *Mycopathologia et Mycologia applicata* (sous presse).

(*Laboratoire de Parasitologie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

ENTOMOLOGIE. — *Existence de deux types de développement chez les Odonates.* Note (*) de M. **Pierre Aguesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Odonates sont principalement des Insectes de pays chauds : des 3 000 espèces environ actuellement connues, plus de 85 % se rencontrent sous un climat tropical, tandis qu'à peine 15 % s'observent en climat tempéré froid.

Des études écologiques et biologiques conduites à différentes latitudes, donc sous différents types climatiques : tempéré froid en Angleterre, en Suède et en Allemagne (Corbet, Valle, Schiemenz, Vesemberg-Lund), tempéré chaud en Camargue, France (Aguesse), tropical en Australie, Amérique centrale et du Sud, Afrique et Asie (Tillyard, Montgomery, Williamson, Westfall, Kennedy, Lieftinck, Fraser, Aguesse), il paraît possible de tracer un schéma simple dans lequel tous les divers types de cycles annuels rencontrés à ce jour puissent trouver leur place. La complexité de ces cycles ne semble être, en définitive, qu'apparente : le fait fondamental est la présence ou l'absence de diapause au cours du développement, entre la ponte et l'éclosion des imagos.

Premier type : présence d'une diapause. — Celle-ci peut être obligatoire (physiologique) ou conditionnée (facteurs climatiques). Toutes les espèces rencontrées en climat tempéré froid et plus de 90 % de celles observées en climat tempéré chaud appartiennent à ce type.

Comme exemple d'une diapause physiologique, obligatoire, nous pouvons prendre les *Lestes* : les œufs pondus par ces Insectes n'éclosent avec une certaine simultanéité et dans un pourcentage important qu'après un séjour assez long à une température voisine de 10°C (*L. sponsa*, Corbet; *L. barbarus* et *L. macrostigma*, Aguesse).

Comme exemple de diapause conditionné, imposée par les facteurs climatiques défavorables, nous pouvons prendre *Ischnura elegans* : sous un climat tempéré froid, les larves de cette espèce entrent en diapause hivernale en octobre, pour n'en sortir qu'en mars ou avril de l'année suivante et donner ensuite naissance aux imagos. Sous un climat tempéré chaud, cette même espèce donne au moins deux générations annuelles, l'une d'elles (estivale) ne subissant aucune diapause : le développement larvaire complet est alors réduit à 4 mois, au lieu de 10 lorsqu'il y a diapause.

Le résultat de la diapause, qu'elle soit physiologique ou conditionnée est de synchroniser les éclosions pendant la période climatique favorable (températures élevées, journées longues).

A l'intérieur de ce type, on peut distinguer, selon le mécanisme de synchronisation des éclosions, des « espèces de printemps » et des « espèces d'été ».

Deuxième type : absence d'une diapause. — C'est le cas le plus général pour les espèces rencontrées sous climat tropical et chez environ 10 % des espèces en climat tempéré chaud : notons d'ailleurs que ces dernières sont, en réalité, « tropicales » (*Crocothemis erythreæ* par exemple se rencontre aussi bien en Camargue qu'en Afrique tropicale ou qu'à Madagascar), mais ont, grâce à leur facilité d'adaptation et à leurs capacités de déplacement, colonisé partiellement des régions moins chaudes.

Les températures et le rythme nycthéméral étant peu différents toute l'année, il n'y a plus de facteur limitant, tout au moins pour les espèces vivant en eau courante : on trouve ainsi à chaque récolte, des larves de tous âges, tant pour les *Orthetrum*, les *Æschna*, les *Anax* et les *Macromia* que pour les *Gomphidæ*. Il y a donc des éclosions toute l'année, sans qu'il soit possible de distinguer des générations successives.

Nous pouvons prendre comme exemple de ce type n'importe quel genre de *Libellulidæ* tropical, entre autres *Palpopleura*, *Erythrodiplax* ou *Trithemis*. Mais les *Æschnidæ*, les *Gomphidæ* ou les *Cordulidæ* tropicaux pourraient, au même titre, servir d'exemple.

L'absence de diapause échelonne donc les éclosions sur toute l'année, aucune période n'étant *a priori* plus favorable qu'une autre; les imagos s'observent alors en petite quantité toute l'année.

A l'intérieur de ce type, on peut distinguer les espèces qui préfèrent les eaux stagnantes qu'on rencontrera en abondance à la fin de la période des pluies (*Libellulidæ* principalement, *Lestidæ*).

Conclusions. — L'existence de deux types de développement, avec ou sans diapause, a pour conséquence :

1° de permettre aux Odonates de prendre leur envol à la période de l'année pendant laquelle les conditions climatiques sont les meilleures, c'est-à-dire sous les climats tempérés, où il n'existe qu'une belle saison, de grouper les éclosions à ce moment, et sous les climats tropicaux au contraire d'étaler les éclosions sur toute l'année. Les densités d'individus paraissent ainsi plus importantes en climat tempéré qu'en climat tropical et « l'inventaire faunistique » est plus aisé sous le premier que sous le second;

2° de ne pas exclure pour autant un certain rythme saisonnier, même sous les tropiques. La période des pluies mettant en eau de nombreuses mares favorise la prolifération, à cette période de l'année, des espèces dont les larves préfèrent les eaux stagnantes (*Libellulidæ* en général). Il paraît, par ailleurs, probable que certains Zygoptères tropicaux (*Lestes* notamment) n'apparaissent qu'à la fin de la période des pluies : leurs larves n'ont été jusqu'ici observées que dans ces mares temporaires. Les *Lestes* effectueraient ainsi, sous les tropiques, leur diapause physiologique obligatoire pendant la saison sèche;

3° que le type primitif, le mieux représenté dans cet Ordre exotique, est certainement le type sans diapause, la diapause, conditionnée ou obli-

gatoire, ne constituant qu'un type secondaire qui a permis à certains représentants de l'Ordre de coloniser des régions à climat moins favorable. Nombreuses sont d'ailleurs les familles qui n'ont pas de représentants en climats tempérés (familles considérées comme les plus primitives). Celle qui est le mieux représentée dans le monde tant en climat tropical qu'en climat tempéré (*Libellulidæ*) comprend simultanément des représentants des deux types précédemment décrits. Certaines espèces de cette famille, qui ont une répartition géographique très étendue, ont un développement d'un type sous climat tempéré et de l'autre sous climat tropical. Ceci nous paraît bien être un critère certain d'évolution.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(*Station Biologique de la Tour du Valat,*
Le Sambuc, Bouches-du-Rhône et *Réserve du Nimba, N'zérékoré, Guinée.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Radiosensibilité aux neutrons de l'œuf fécondé chez l'Urodèle,* Pleurodeles waltlii Michah. Note (*) de M. **Louis Gallien** et Mlle **Monique Labrousse**, présentée par M. Robert Courrier.

Mise en évidence dans l'œuf fécondé de *Pleurodeles waltlii*, après irradiation aux neutrons, d'un stade de radiosensibilité maximale au moment de la mitose de la première division de segmentation et d'un stade de radiosensibilité minimale après l'émission du second globule polaire. Ces effets ont été établis pour une intensité définie de rayonnement agissant pendant un temps donné.

La recherche de la radiosensibilité des œufs d'Amphibiens qui a fait l'objet des travaux d'Hertwig en 1913 (1) a été reprise ces dernières années par Rugh (2), Peters (3) et Neyfakh (4).

L'œuf d'Amphibien fécondé représente un système germinal qui paraît pouvoir se prêter à une analyse méthodique de la radiosensibilité, pouvant conduire à l'utilisation de ce matériel vivant comme test de l'efficacité des rayonnements. En effet, chez le Pleurodèle utilisé dans ce travail, l'œuf à la ponte est une cellule de 1500 μ de diamètre dont le noyau femelle, situé à 20 μ au-dessous du pôle animal, est en métaphase de deuxième mitose de maturation. Les phases de la fécondation s'étalent sur 6 h à 18° (5). On peut reconnaître pour chacune de ces phases le stade exact où, entre la métaphase de la deuxième cinèse méiotique et le premier clivage suivant l'amphimixie, le flux aura touché l'œuf. Nous avons retenu dans nos expériences quatre étapes principales. Celles-ci définies à partir du temps initial où l'œuf est activé par le spermatozoïde se présentent selon la séquence suivante : A. deuxième mitose de maturation; émission du second globule polaire; durée : 90 mn; B. migration en profondeur et rencontre des pronuclei : 210 mn; C. Amphimixie : 15 mn; D. première mitose de segmentation : 50 mn. Nous avons recherché pour une valeur de rayonnement donné, la radiosensibilité de ce système germinal pour chacun des stades caractéristiques définis.

Dans une première série d'essais et utilisant des neutrons (6), nous avons cherché à définir la valeur d'un seuil efficace de rayonnement permettant d'obtenir quantitativement et qualitativement des aberrations morphologiques constantes. Nous avons été conduits à retenir la dose de 25.10^6 neutrons en 1 h et par œuf comme base d'intervention. Cette dose correspond à un flux de 9.10^8 neutrons/s dans 4 μ, le diamètre de l'œuf étant égal à 1500 μ et la distance des œufs à la cible égale à 13,5 cm (angle solide correspondant à l'œuf : 10^{-4} rad). Les œufs sont irradiés dans un flacon à col large contenant une hauteur d'eau de 3 cm.

Il restait à définir des critères permettant d'apprécier les anomalies du développement. Dans un but de systématisation nous avons retenu trois

types d'anomalies de degré décroissant. Un premier groupe (I) conduit à une létalité précoce. Les germes irradiés présentent des segmentations aberrantes, de l'exogastrulation, l'avortement de la formation du tube neural. Un second groupe (II) est caractérisé par la microcéphalie des embryons qui s'observe dès le stade bourgeon caudal (stade 22, table Gallien-Durocher) [7]. Isolés ces germes meurent à l'éclosion. La mise en parabiose permet leur survie jusqu'à la métamorphose et même au-delà. Un troisième groupe (III) correspond aux animaux normaux morphologiquement jusqu'au stade où la circulation branchiale devrait s'établir (stade 31). Celle-ci ne s'effectue pas et les animaux meurent sans résorber leur vitellus.

Pour la dose de 25.10^6 neutrons en 1 h les résultats obtenus après irradiation au cours de chacun des stades décrits sont présentés dans le tableau ci-dessous. Celui-ci comporte également les résultats correspondant à une dose plus faible 25.10^5 neutrons en 1 h.

Stades de la fécondation...	A.	B.	C.	D.	B.	D.
Doses de rayonnement.....	25.10^6 neutrons en 1 h.				25.10^5 neutrons en 1 h.	
Nombre d'œufs irradiés.........	42	40	99	32	100	50
Nombre total d'aberrations (N_1) de types I, II, III............	14	5	37	29	5	14
Nombre total d'aberrations (N_2) de type II..................	8	4	24	23	0	11
Rapport $\frac{N_1}{\text{Nombre d'animaux normaux}}$...	0,50	0,14	0,60	9,6	0,05	0,39
Rapport $\frac{N_2}{\text{Nombre d'animaux normaux}}$...	0,28	0,11	0,38	8	0	0,30
Pourcentage du total des aberrations....................	33 $\left(\frac{14}{42}\right)$	12 $\left(\frac{5}{40}\right)$	37 $\left(\frac{37}{99}\right)$	90 $\left(\frac{29}{32}\right)$	5 $\left(\frac{5}{100}\right)$	28 $\left(\frac{14}{50}\right)$
Pourcentage des aberrations du type II....................	19 $\left(\frac{8}{42}\right)$	10 $\left(\frac{4}{40}\right)$	24 $\left(\frac{24}{99}\right)$	72 $\left(\frac{23}{32}\right)$	0	22 $\left(\frac{11}{50}\right)$

Pour la dose de 25.10^6 neutrons en 1 h, il existe donc une radiosensibilité variable de l'œuf selon le stade envisagé. Lors de la première mitose de segmentation (D) la radiosensibilité de l'œuf est maximale. Par contre, au cours des phénomènes de migration et d'association des pronuclei (B), l'œuf manifeste une radiorésistance marquée.

D'autre part, une dose inférieure de 25.10^5 neutrons en 1 h, établie par recoupement, a été utilisée. Lorsque ce rayonnement atteint les œufs au stade radiosensible (D), le pourcentage d'anomalies décroît et passe à 28 % (*cf.* tableau). Cette dose appliquée au stade radiorésistant (B) ne provoque plus que 5 % de développements anormaux

précoces (type I). On peut donc considérer que pour ce stade de la fécondation le seuil d'efficacité du rayonnement en cause est atteint.

La différence de radiosensibilité qui existe entre la mitose de deuxième division de maturation (A) et la mitose de première cinèse de segmentation (D) confirme l'existence d'un stade critique dans le noyau de fécondation lors de l'intercinèse et de la prophase. Les résultats obtenus chez l'œuf d'un Amphibien (*Pleurodeles waltlii*) sont à rapprocher de ceux du même ordre signalés par Yamashita et coll. [8] et par Henshaw [9] sur l'œuf d'Oursin, par Carlson [10] sur des cultures de neuroblastes d'un Orthoptère (*Chortophaga viridifasciata*) et par Neyfakh [11] sur l'œuf d'un Téléostéen (*Misgurnus fossilis*).

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) O. HERTWIG, *Archiv. mikr. Anat. Entw.*, 82, 1913, p. 1-63.

(2) R. RUGH, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 43, 1954, p. 39-75.

(3) T. PETERS, *Strahlentherapie*, 112, n° 4, 1960, p. 525-542.

(4) A. A. NEYFAKH, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 136, n° 5, 1961, p. 1248-1251.

(5) M. LABROUSSE, *Bull. Soc. Zool. France*, 84, nos 5-6, 1959, p. 493-498.

(6) Les irradiations ont été effectuées au Laboratoire de Synthèse atomique (Ivry) grâce à M. le Professeur Magnan.

(7) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, fasc. 2, 1957, p. 97-114.

(8) H. YAMASHITA, K. MORI et M. MIWA, *Gann*, 33, 1939, p. 117-121.

(9) P. S. HENSHAW, *Amer. J. Rœntgenol. Radium Therapy*, 43, 1940, p. 907-912.

(10) J. G. CARLSON, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 35, suppl. 1, 1950, p. 89-102.

(11) A. A. NEYFAKH, *Trudy Inst. Morphol. Zhivotn. im. Severcova, S. S. S. R.*, 24, 1959, p. 135-159.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action cardiotonique de la d-aldostérone.* Note (*) de MM. **Auguste Loubatières** et **Antoine Sassine**, présentée par M. Robert Courrier.

La *d*-aldostérone, forme biologiquement active de l'aldostérone, possède à des concentrations inférieures à la concentration de cette hormone dans le sang humain normal, une action inotrope positive et protectrice contre l'installation de la fatigue sur le muscle papillaire isolé du cœur du Chat.

Nous avons effectué des expériences sur le muscle papillaire isolé du ventricule droit du cœur du Chat en vue de rechercher si la *d-aldostérone pure* est douée de propriétés cardiotoniques. Le principe de la technique utilisée a été antérieurement décrit par l'un de nous (1).

Cinquante double expériences ont été effectuées. Pour chaque expérience, deux muscles papillaires, l'un traité, l'autre témoin, provenant du ventricule droit d'un même chat ont été étudiés en parallèle dans deux cuves différentes.

Le liquide physiologique possédait la composition suivante : NaCl, 9 g; KCl, 0,42 g; $CaCl_2$ anhydre, 0,15 g; Na_2HPO_4, 0,12 g; glucose, 1 g; eau bidistillée q. s. p. 1000 ml. Il était maintenu à 37°C et régulièrement oxygéné.

Les muscles étaient stimulés simultanément par des excitations faradiques rythmées (60 par minute) d'intensité supraliminaire. Une fatigue progressive était ainsi produite.

Nos préparations peuvent survivre pendant plus de 24 h, ce qui démontre la qualité des conditions expérimentales réalisées.

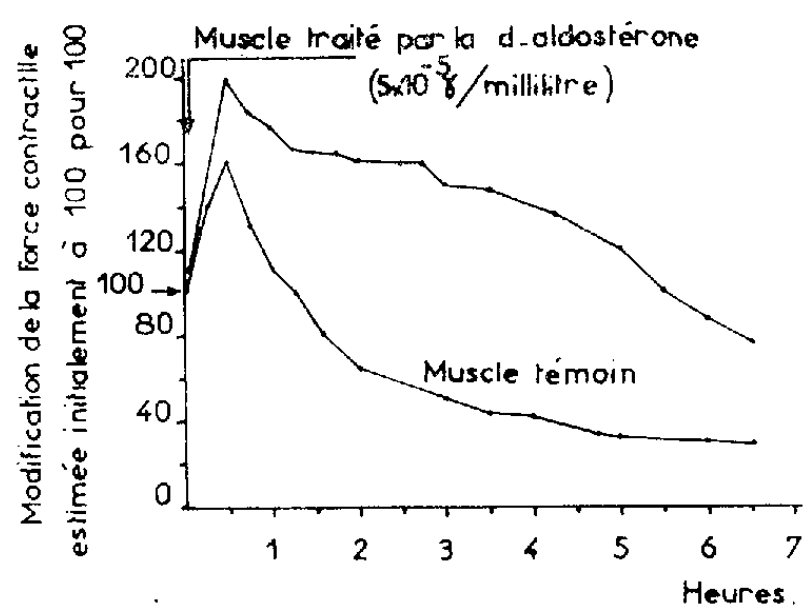
Des concentrations de *d*-aldostérone aussi faibles que 5.10^{-5} μg/ml (une partie de *d*-aldostérone pour 20 milliards de parties de solution physiologique) voire même dans certaines expériences des concentrations de 5.10^{-6} μg/ml (une partie de *d*-aldostérone pour 200 milliards de parties de solution physiologique) ont été utilisées et se sont avérées actives.

Les résultats suivants ont été obtenus (*fig.* 1 et 2) :

1° Lorsque la *d*-aldostérone (5.10^{-5} μg/ml) a été ajoutée au bain physiologique dès l'*initiation des stimulations électriques qui entraînaient la fatigue de la préparation*, l'hormone a augmenté la force contractile initiale du muscle papillaire de 100 %. Le maximum s'est produit 30 mn à 1 h après l'addition de l'hormone. Le retour au niveau initial de la force contractile s'est produit en 6 h après une période de plateau légèrement descendant d'une durée de 4 h environ. L'allongement des fibres cardiaques a été de 12 % en moyenne.

Le muscle témoin a présenté une augmentation temporaire de la force contractile de 60 % (augmentation contemporaine de la période d'adaptation) d'une durée de 30 mn avec retour au niveau initial de la force contractile en 1 h environ. L'allongement des fibres cardiaques a été de 10 % en moyenne.

C'est donc qu'aux concentrations utilisées, et sur le muscle cardiaque soumis à des stimulations fatiguantes, *la d-aldostérone agit en retardant d'une manière considérable l'installation et la progression de la fatigue.*



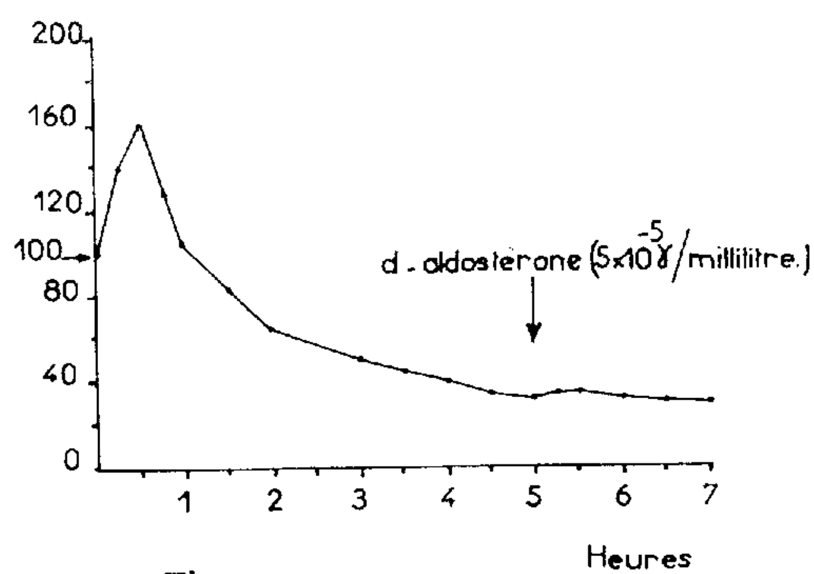


Fig. 1.
Cette figure représente les modifications de la force contractile du muscle papillaire isolé du cœur du Chat sous l'effet de la *d*-aldostérone au cours d'une expérience typique. Noter sur le muscle traité l'augmentation de la force contractile et l'action protectrice qu'exerce la *d*-aldostérone contre l'installation de la fatigue.

Fig. 2.
Constater que la *d*-aldostérone est peu active sur le muscle papillaire préalablement fatigué pendant 5 h.

2° Par contre lorsque la *d*-aldostérone (5.10^{-5} μg/ml) a été ajoutée au bain physiologique renfermant un *muscle papillaire soumis depuis* 5 h *à des stimulations rythmées, qui avaient entraîné un phénomène de fatigue profonde* et réduit la force contractile initiale de 70 %, l'hormone n'a pratiquement pas eu d'action sur la force contractile ni modifié la longueur des fibres cardiaques.

La *d-aldostérone paraît donc inefficace ou peu efficace sur le muscle cardiaque fatigué.*

L'efficacité cardiotonique de la *d*-aldostérone sur le muscle intact et son inefficacité sur le muscle fatigué à des concentrations aussi faibles que 5.10^{-6} μg/ml constituent des faits remarquables.

En effet le plasma humain normal contient en moyenne des taux de 3.10^{-4} μg de *d*-aldostérone par millilitre ce qui représente une concentration nettement supérieure à celles qui se sont avérées cardiotoniques dans nos expériences.

On peut donc se demander si la *d*-aldostérone qui est la forme naturelle de l'aldostérone présente dans l'organisme, n'agit pas physiologiquement pour maintenir le tonus systolique du cœur et protéger cet organe contre l'installation d'une déficience progressive. Des expériences sont en cours dans notre laboratoire en vue d'éprouver cette hypothèse.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) A. LOUBATIÈRES, *J. Physiol.*, Paris, 43, 1951, p. 517-579.

(*Laboratoire de Physiologie appliquée et de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *La pigmentation de la Tanche. Ses relations avec l'intégrité de la moelle ou du sympathique.* Note (*) de M. **Jean Ripplinger**, Mlle **Michelle Joly**, MM. **Jean Cardot** et **Robert Guyetant**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les mécanismes invoqués pour expliquer la décoloration et la pigmentation des Poissons ne sont certainement pas équivalents d'une espèce à une autre.

L'étude de la chaîne nerveuse sympathique et de son rôle chez la Tanche nous a conduit à pratiquer des sections de cette chaîne. Parmi les effets observés, ceux qui se rapportent à la pigmentation cutanée sont les plus frappants.

Technique. — Les chaînes sympathiques du Poisson, symétriques, sont étroitement appliquées contre la paroi dorsale de la cavité abdominale. Leur section est relativement aisée. Un petit harpon est enfoncé latéralement jusqu'à la colonne vertébrale. En retirant le crochet, on arrache le nerf. Si par accident, il se produit une hémorragie, elle n'est généralement pas mortelle.

Résultats. — L'animal opéré, de teinte générale vert sombre, ne présente pas de variation pigmentaire s'il reste sur un fond peu lumineux.

Placé sur fond blanc, vivement éclairé, il présente une décoloration partielle, unilatérale, si la section a été faite d'un seul côté. Cette décoloration se fait à vue d'œil, en 30 s environ. Si les chaînes des deux côtés ont été sectionnées à des niveaux différents, les zones décolorées sont décalées l'une par rapport à l'autre (*fig.* 1). Dans tous les cas, elles ne dépassent pas, latéralement, le plan de symétrie de l'animal. La réaction pigmentaire est constante; elle se produit encore plus d'un mois après l'intervention.

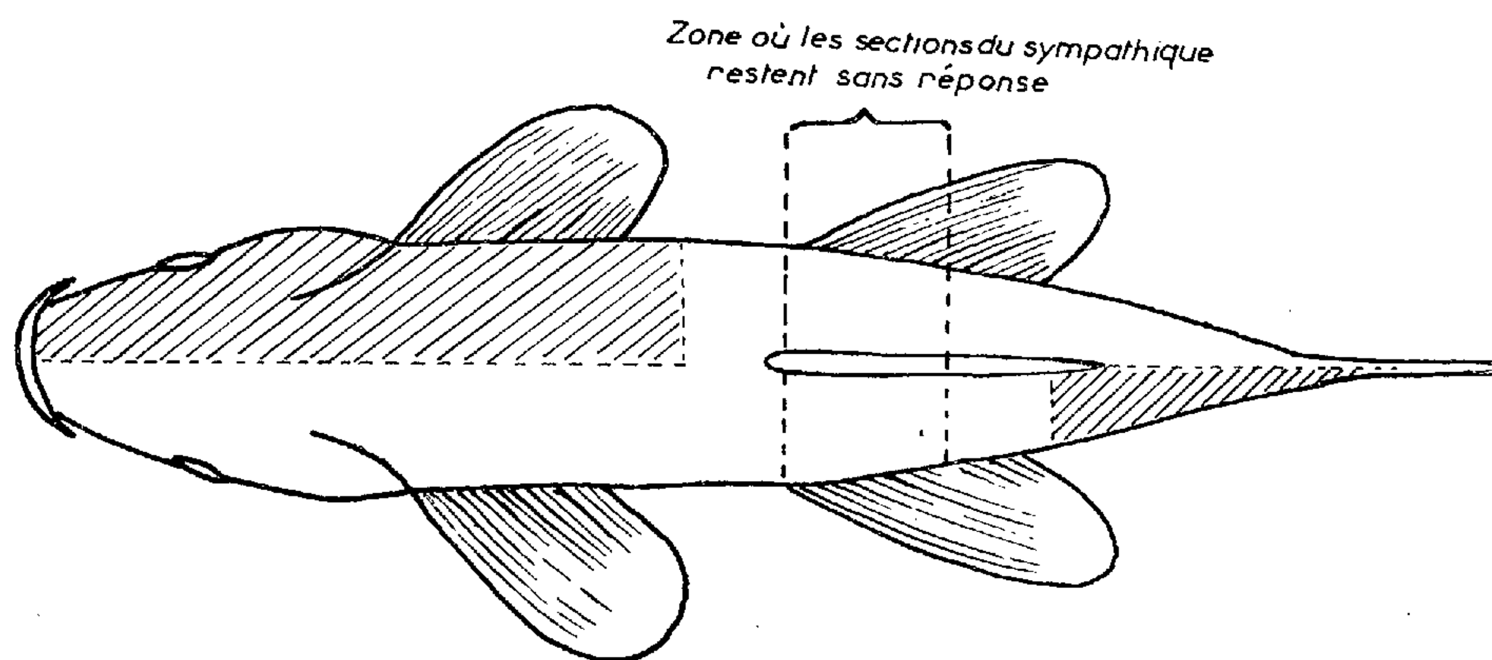


Fig. 1. — Les zones hachurées représentent les régions qui restent pigmentées après sympathectomie, le reste du corps devenant pâle sous l'influence d'un éclairement intense.

L'assombrissement, lorsque l'animal est placé sur fond noir, est tout aussi rapide que son éclaircissement. L'augmentation de vitesse de la réaction pigmentaire constitue donc un comportement nouveau, dont le déterminisme a pour point de départ une impression visuelle.

Le niveau de la section est important. Si la section du sympathique se fait en arrière de la nageoire dorsale, la partie caudale située en arrière de la section noircit, tandis que toute la partie située en avant de la section *pâlit.*

Si la section du sympathique se fait en avant de la limite antérieure de la nageoire dorsale, c'est la partie en avant de la section qui s'assombrit, tandis que la partie arrière *pâlit.*

La section du sympathique au niveau de la nageoire dorsale ne change rien au comportement de l'animal.

La section de la moelle en avant de la nageoire dorsale supprime toute réaction pigmentaire de l'animal, quel que soit le type de sympathectomie pratiquée.

Interprétation. — Les chromatophores reçoivent leur innervation par les nerfs cutanés. La section de ces derniers entraîne leur étalement paralytique.

L'assombrissement observé s'interprète donc aisément : la chaîne sympathique constitue une voie de passage pour les fibres pigmentomotrices dont le neurone d'origine est situé au niveau de la nageoire dorsale. De là, les fibres efférentes se rendent aux différents territoires cutanés situés en avant ou en arrière de cette région. L'arrivée à ces neurones des influx stimulants d'origine visuelle se fait par les rameaux communicants blancs au niveau de la nageoire dorsale.

La section du sympathique, de part et d'autre de la zone centrale, entraîne une dilatation paralytique des chromatophores des régions situées en aval de la section.

Le pâlissement du reste de l'animal est d'interprétation plus délicate. Il est sous la dépendance d'influx centraux amenés par voie médullaire, car la section de la moelle, en avant de la nageoire dorsale, entraîne l'assombrissement de toutes les parties claires de l'animal.

Tout semble se passer comme si, au centre pigmentomoteur sympathique, arrivaient deux types de fibres :

— stimulantes, passant par la moelle, convoyant des influx d'origine optique ou centrale;

— inhibitrices, provenant de la moelle, passant par les rameaux communicants blancs pour gagner le centre pigmentomoteur en empruntant le trajet du sympathique.

Le centre pigmentomoteur réagit en fonction de la résultante des influx stimulants et inhibiteurs qui l'atteignent. La section du sympathique en un point quelconque, autre qu'au niveau de la nageoire dorsale, laisse subsister l'intégralité des influx stimulants, mais diminue la quantité

d'influx inhibiteurs qui lui parviennent. La résultante sera donc une stimulation pigmentostrictrice qui s'étendra à l'ensemble du territoire cutané qui reste en relation avec le centre pigmentomoteur.

Chaque moitié de l'animal dépend d'un centre, indépendant de son symétrique.

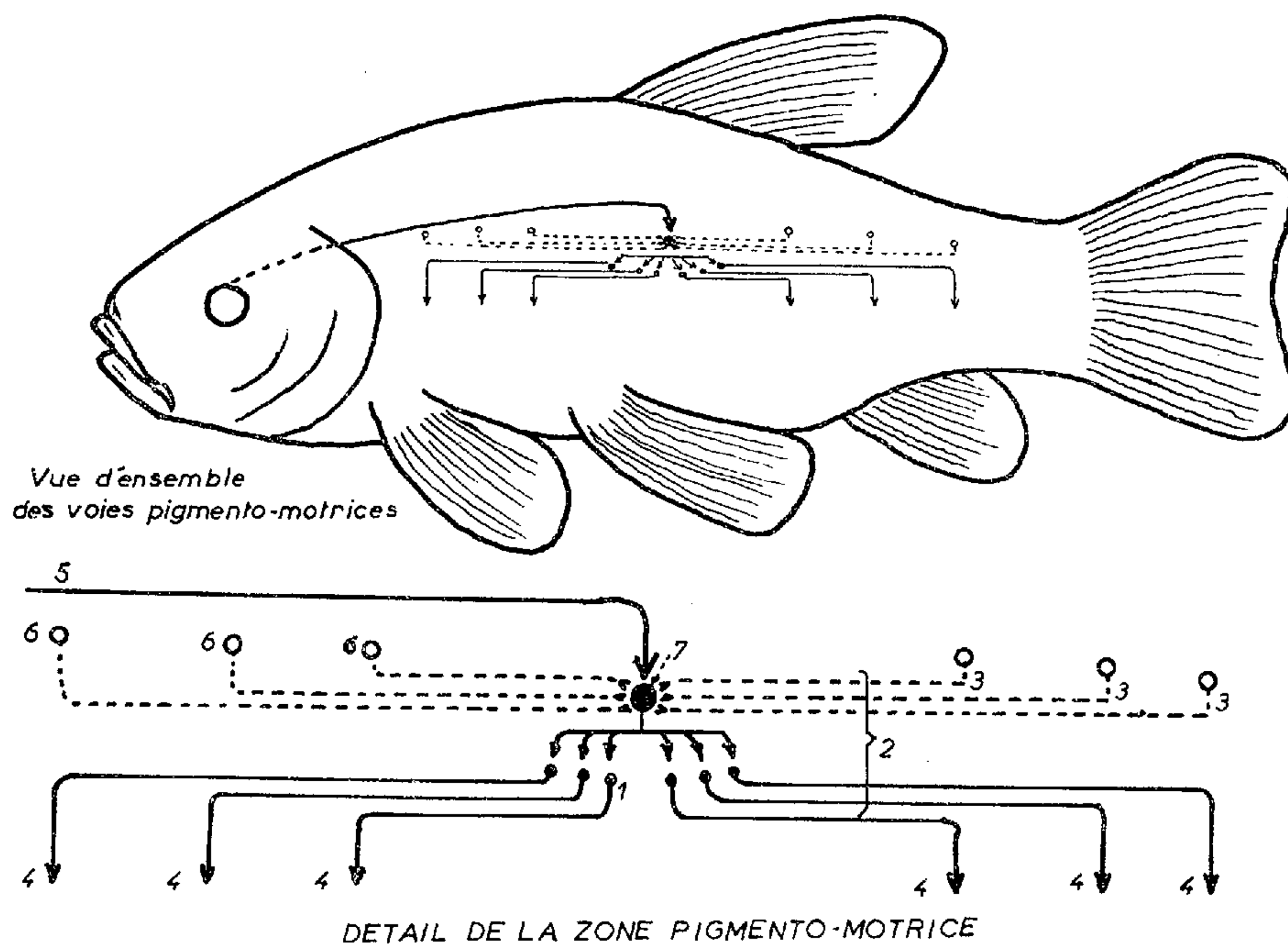


Fig. 2. — Schéma de l'innervation pigmentomotrice de la Tanche. 1, neurone pigmentostricteur, voie terminale; 2, chaîne sympathique paravertébrale; 3, rameaux communicants blancs; 4, rameaux communicants gris; 5, voie médullaire des influx stimulants d'origine optique; 6, neurone médullaire inhibiteur; 7, centre intégrateur des influx antagonistes.

Le schéma ci-dessus (*fig.* 2) est une illustration de l'hypothèse proposée pour expliquer le comportement pigmentaire de la Tanche. Les sections transcérébrales, portées à des niveaux variables, produisent l'assombrissement général de l'animal. Les voies optiques sont lésées et perdent toute efficacité. Il n'a donc pas été possible de trouver dans l'axe cérébro-spinal, un centre de pâlissement, inhibé par des influx d'origine supérieure, comme cela a été décrit chez le Vairon par K. von Frisch [1].

(*) Séance du 2 juillet 1962.

[1] K. von Frisch, *Pflügers Arch. ges. Physiol.*, 138, 1911, p. 319-387.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Besançon.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effet de la baisse de pression partielle d'oxygène dans l'air inspiré sur l'activité de l'anhydrase carbonique des hématies chez le Rat.* Note (*) de MM. **Pierre L. Biget** et **Michel Robert**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Après un séjour de 1 h dans un caisson à dépression à une altitude fictive correspondant à 5 000 m, l'activité de l'anhydrase carbonique des Hématies du Rat est augmentée d'une manière significative. Cette augmentation ne peut pas être attribuée à une modification du nombre des hématies ou de la valeur hématocrite.

Les mécanismes de l'adaptation au climat d'altitude, que cette adaptation soit immédiate ou différée, ont été souvent étudiés mais cependant de nombreux points restent encore obscurs. On a parlé à la suite de Paul Bert d'une sorte d'acclimatement tissulaire qui est bien difficile à mettre en évidence. D'autres auteurs ont, sans grand résultat, étudié les modifications des systèmes enzymatiques respiratoires traditionnels.

La première manifestation respiratoire des effets de la baisse de la pression partielle d'oxygène dans l'air inspiré est une hyperventilation qui conduit à une chasse importante du gaz carbonique.

Par ailleurs, l'un d'entre nous ([1]) a montré que, au cours de l'acclimatement à l'hypoxie due à l'altitude, l'excitabilité des centres respiratoires subissait des variations qui peuvent être rapportées aux changements de la pression partielle de gaz carbonique au niveau de ces centres. Comme, d'autre part, le transport du gaz carbonique par le sang et par conséquent sa pression partielle au niveau des tissus sont sous la dépendance étroite du degré d'activité de l'anhydrase carbonique des hématies, il nous a paru important d'étudier le comportement de cette enzyme dans des conditions hypoxiques données.

Déjà Ashby, Bushrod et Schuster ([2]) s'étaient préoccupés de l'augmentation ou de la diminution éventuelles de l'activité de l'anhydrase carbonique du tissu nerveux en altitude. Leurs résultats avaient conduit à penser qu'il s'agit d'une augmentation d'activité dans le cerveau.

Mais on sait par ailleurs que Takeuchi ([3]) et Fisher ([4]) ont fortement discuté la présence même d'anhydrase carbonique dans le tissu nerveux. C'est dans le dessein de faire progresser cette question que nous avons entrepris les recherches dont nous rapportons ici les résultats.

Nos expériences ont porté sur 26 rats blancs de race Wistar divisés en deux lots : un lot témoin comprenant 14 animaux et un lot soumis à l'altitude fictive et comportant 12 animaux. Pour chaque expérience, deux rats de la même lignée étaient choisis, l'un servant de témoin et l'autre étant placé pendant 1 h dans un petit caisson à dépression à une pression barométrique correspondant à une altitude fictive de 5 000 m. Le balayage d'air à l'intérieur du caisson était maintenu suffisant pour

éviter toute accumulation de CO_2 dans l'enceinte close et se mettre ainsi à l'abri de variations dues à des phénomènes de « rebreathing ». Après 1 h de séjour, l'animal était ramené à la pression barométrique du laboratoire et immédiatement sacrifié par décapitation en même temps que l'animal témoin. Sur le sang recueilli sur héparine, on pratiquait les déterminations suivantes :

a. activité de l'anhydrase carbonique des hématies par la méthode que nous avons décrite antérieurement (5);

b. numération des hématies et valeur hématocrite.

Le tableau ci-dessous indique pour chaque lot d'animaux les moyennes des résultats obtenus.

					Activité anhydrasique pour		
	Nombre d'animaux.	Poids (g).	Numération hématies (par mm³).	Hématocrite (%).	1 ml de sang non dilué.	1 ml de G R.	1 billion de G. R.
Témoins	14	205	6 927 000	41	2,87	6,94	0,415
Animaux ayant séjourné 1 h à 5000 m	12	229	6 741 000	40,8	3,19	7,86	0,474

L'application à ces valeurs numériques des méthodes du calcul statistique permet de formuler les conclusions suivantes :

a. la numération des hématies et la valeur hématocrite ne présentent pas de différences significatives entre les témoins au sol et les animaux placés en hypoxie;

b. les activités de l'anhydrase carbonique rapportées soit au millilitre, soit au billion de globules rouges diffèrent entre les deux lots d'animaux d'une manière significative avec un degré de sécurité de 99 %.

En conclusion, après une hypoxie de 1 h, correspondant à une altitude fictive de 5 000 m (PB = 405,1 mm Hg; pO_2 = 84,7 mm Hg), on constate une augmentation essentielle de l'activité de l'anhydrase carbonique des hématies chez le Rat blanc.

L'intérêt de ces premiers résultats nous conduit à envisager des travaux ultérieurs sur les variations éventuelles de l'activité de l'anhydrase carbonique dans la mise en jeu des processus d'acclimatement à l'altitude.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) *Presse Méd.*, 47, 1956, p. 1094; *Presse Thermale Clim.*, 94, 1957, p. 107.

(2) *Dis. Nervous System*, 18, 1957, p. 226.

(3) *I. R. Y. O.* (Japon), 6, 1952, p. 585.

(4) *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 359.

(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1139.

(*Centre d'Enseignement et de Recherches de Médecine aéronautique, 5 bis, avenue de la Porte-de-Sèvres, Paris, 15e.*)

PHYSIOLOGIE. — *De l'enregistrement des mouvements invisibles de la base de la langue et du larynx, qui accompagnent la pensée et de leur comparaison avec ceux produits par la voix parlée ou chuchotée.* Note [1] de M. **Maurice Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Nous référant à nos deux précédentes [2] Notes exposant notre méthode de Kinédensographie pour l'enregistrement des pulsations invisibles du poumon à l'état normal et à l'état pathologique, nous communiquons, par la présente, les résultats que nous avons obtenus dans l'enregistrement des mouvements du larynx et de la base de la langue, par le même procédé, utilisant des rayons X et une cellule réceptrice spéciale radioélectrique.

1. *Enregistrement des mouvements du larynx et de la base de la langue pendant la parole à voix haute.* — Nous avons choisi comme enregistrement, pendant toutes ces expériences, de faire prononcer par le sujet des nombres, par exemple le nombre 243, et, nous nous y tiendrons également pendant les autres expériences, ceci afin d'avoir toujours le même système de référence.

Nous procédons ainsi : nous plaçons le sujet de profil, le tube à rayons X derrière lui, l'écran radioscopique devant lui; entre le sujet et l'écran nous plaçons la cellule radioélectrique réceptrice; nous centrons cette cellule radioscopiquement sur la région à explorer; dans le cas présent, il s'agit soit de la base de la langue ou de sa partie moyenne ou de sa pointe, soit du larynx.

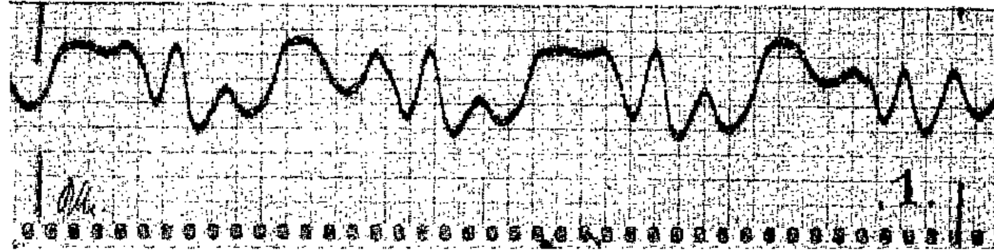
Notre appareillage ainsi disposé, nous faisons parler le sujet à haute voix et nous enregistrons les mouvements laryngés et linguaux qui accompagnent la parole. Nous obtenons ainsi la figure 1. On constate que ce tracé présente plusieurs oscillations qui sont toutes caractéristiques des mouvements qui accompagnent la prononciation de 243. Nous avons vérifié cela chez plusieurs sujets et, si les courbes sont plus ou moins étalées ou plus ou moins rapprochées, elles conservent toujours la même allure. Avec un peu d'entraînement, on arrive, ainsi, à distinguer une courbe correspondant à 243 d'une courbe correspondant à 244, par exemple.

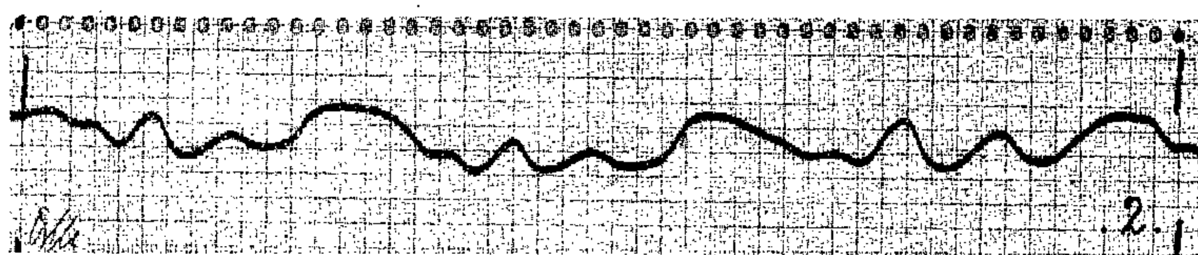
2. *Enregistrement des mouvements de la base de la langue et du larynx pendant la parole chuchotée.* — Nous demandons au sujet de chuchoter le nombre 243 à voix très basse, ce qui est effectué avec un mouvement presque imperceptible des lèvres. Nous enregistrons les mouvements observés, par la même méthode, et nous obtenons la figure 2.

En comparant les figures 1 et 2, on voit qu'il y a une analogie frappante. On peut donc en conclure que la voix chuchotée, le plus faiblement possible, est accompagnée de mouvements de la base de la langue et du larynx

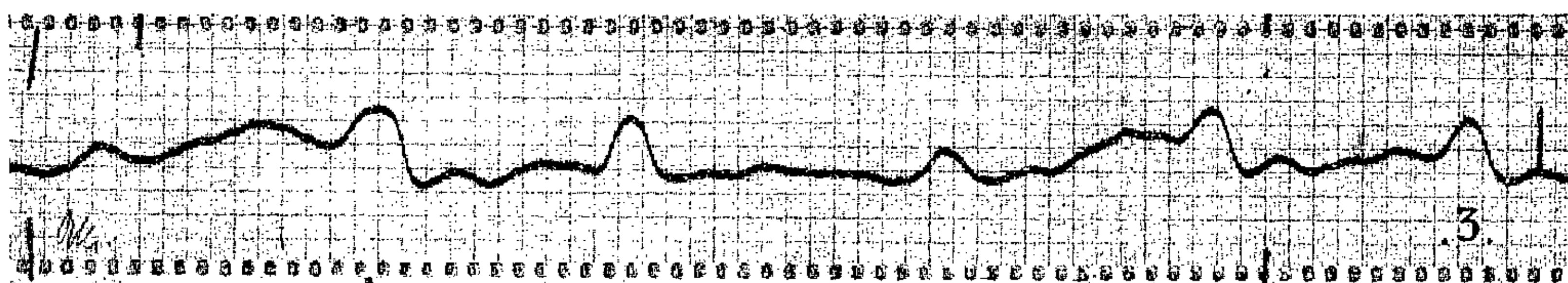
qui sont d'amplitude moindre que pour la voix haute, c'est-à-dire la voix parlée ordinaire, mais que la courbe obtenue conserve néanmoins la même allure.

3. *Enregistrement des mouvements de la base de la langue et du larynx qui accompagnent la pensée attentive.* — Dans ces expériences, nous avons demandé aux mêmes sujets, disposés de la même façon, de penser atten-





tivement au nombre 243 et de le prononcer mentalement en gardant la bouche entièrement fermée. Nous insistons auprès du sujet pour qu'il concentre toute son attention pendant la prononciation mentale du nombre 243. Afin d'être absolument sûr que le sujet ne chuchote pas pendant l'enregistrement, on peut placer un microphone très sensible devant la bouche ou le larynx du sujet qui trahirait le son le plus faible. Toutes ces précautions prises, nous centrons, dans le cas présent, le faisceau de rayons X sur la base de la langue et nous plaçons, en regard, notre cellule radioélectrique, puis nous enregistrons en demandant au sujet *de penser plusieurs fois de suite* au nombre 243 et nous obtenons la figure 3. Cette courbe nous montre que la pensée attentive d'un nombre est *accompagnée de légers mouvements de la base* de la langue qu'on peut enregistrer par notre méthode.



On constate :

A. que les mouvements sont d'amplitude très faible;

B. que, si l'on n'a pas un parallélisme absolu avec les courbes enregistrées pendant la parole à voix haute et à voix chuchotée on peut, néan-

moins, découvrir un certain degré de parenté entre les mouvements qui accompagnent les pensées et ceux qui sont déterminés par la parole.

Ce premier résultat dans l'exploration d'un domaine qui était, jusqu'à présent, inaccessible aux méthodes d'investigations habituelles, sans être entaché d'erreur, a été obtenu grâce à notre méthode de Kinédensographie, dans laquelle le sujet n'est relié par aucun fil ou aucun dispositif mécanique, pneumatique ou autre à l'appareil d'enregistrement.

En effet, dans de précédents essais, des capsules pneumatiques avaient été placées dans la bouche des sujets et reliées aux appareils d'enregistrement grâce à un tube; de même, des microphones avaient été introduits dans la bouche ou placés directement sur le larynx. Toutes ces méthodes, en particulier les méthodes intrabuccales faussent les résultats, du fait d'un contact matériel avec les organes de la phonation. Au contraire, dans notre méthode, le sujet n'est traversé que par un faisceau immatériel de rayons X et aucun dispositif mécanique ne vient influencer les plus petits mouvements de la langue.

Grâce à un appareillage plus sensible, nous espérons pouvoir obtenir des enregistrements d'amplitude plus grande et mettre en relief d'autres variations matérielles qui accompagnent la pensée.

Aussi, cette communication doit être considérée comme préliminaire et ces résultats comme provisoires.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 12.189, déposé le 12 juin 1946, ouvert à la demande de l'auteur le 2 juillet 1962.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973 et 1314.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude de la photo-inhibition chez* Locusta migratoria migratorioïdes (*R. et F.*). (*Insecte Orthoptéroïde*). Note (*) de M. **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'action inhibitrice des fortes intensités lumineuses se manifeste chez le Criquet migrateur pour des éclairements supérieurs à 50 lx. Nous montrons que cette photo-inhibition est liée à une excitation excessive des ocelles.

Les phénomènes de photo-inhibition, aux fortes intensités lumineuses, se traduisent par une diminution de la vitesse de déplacement d'animaux phototropiques aussi variés que les Amibes ([1]), les Planaires [([2]), ([3])], les Daphnies ([4]), les Termites ([5]), la Blatte germanique ([6]), la Drosophile ([7]). Médioni constate de plus, que si les Drosophiles réagissent dès leur introduction dans un champ lumineux pour des lumières faibles et moyennes, aux fortes lumières elles présentent une période de latence initiale variant selon les individus de 3 à 20 mn. Ces périodes d'immobilité sont très nettes dans les radiations violettes et vertes qui correspondent également aux maximums de la sensibilité oculaire. Il conclut que : « les phénomènes de photo-inhibition doivent être attribués à une excitation excessive des yeux composés ». Chez le Criquet migrateur la photo-inhibition se traduit par une augmentation de la période de latence ([8]). Nous étudions ici le rôle des ocelles frontaux dans le déterminisme de ces phénomènes.

Conditions expérimentales :

— Adultes mâles de *Locusta migratoria migratorioides* (R. et F.), phase *gregaria*, non mûrs, agés de 12 à 30 jours. Dans chaque expérience, 25 animaux ont été utilisés.

— Expériences en chambre noire à la température de 28-29°C.

— Adaptation préalable à l'obscurité : 4 h.

— Faisceau horizontal de lumière blanche, froide et parallèle.

— Éclairements envisagés : 2 000, 540, 185 et 50 lx.

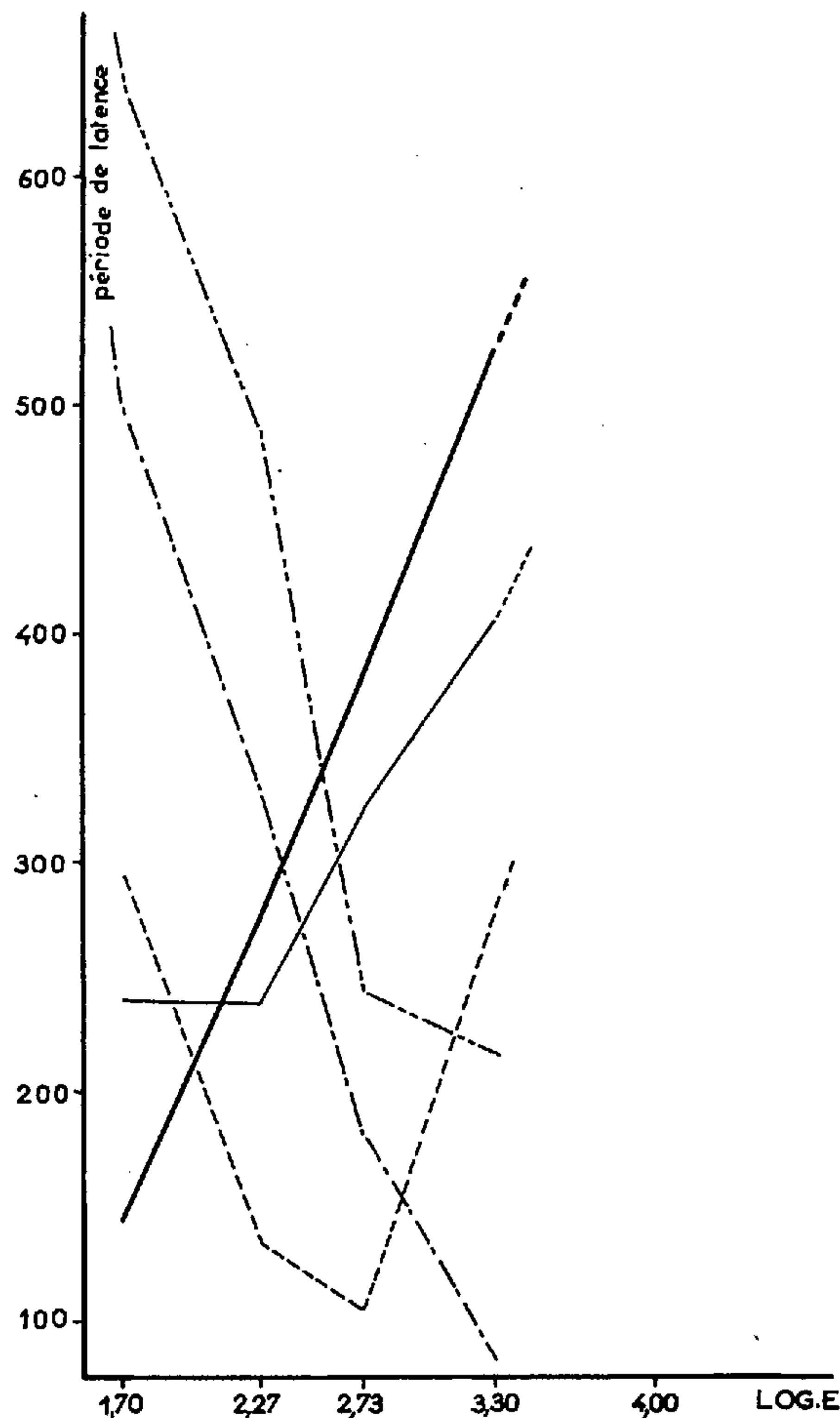
— Trois catégories de vernis sont utilisés : vernis noir à l'alcool opaque aux radiations du spectre visible; vernis « incolore » (type Cutex) absorbant au niveau des ocelles, sans la dénaturer, 5 % de la lumière incidente contre 30 % pour le vernis dit « gris clair » (Cutex + noir de fumée).

Résultats expérimentaux. — Les variations de la période de latence en fonction de l'intensité lumineuse chez les adultes normaux ou après divers vernissages des ocelles sont reportées dans le tableau et la figure ci-dessous. Les vernissages n'ont porté que sur l'ocelle médian ou sur les trois ocelles afin de respecter la symétrie perceptive des *Locusta*. Ces résultats montrent que :

1° La période de latence croît avec l'intensité lumineuse.

2° Le vernissage de l'ocelle médian entraîne une diminution de la période de latence pour des éclairements supérieurs à 50 lx. Il supprime donc au moins partiellement l'inhibition photique, le vernis opaque étant le plus efficace.

3° Le vernissage des trois ocelles crée une facilitation du comportement phototropique pour des éclairements supérieurs à 185 lx. Le vernis incolore est le plus efficace, ce qui semble indiquer la nécessité d'un certain niveau



Variations de la période de latence en fonction de l'intensité lumineuse chez les adultes normaux ou après divers vernissages des ocelles. (━━━ témoins; ——— ocelle médian + vernis incolore; ------- ocelle médian + vernis opaque; -—-— trois ocelles + vernis incolore; ——-- trois ocelles + vernis gris clair).

d'excitation du système nerveux dont les ocelles règlent l'état tonique (Cassier, 1962, sous presse). Ainsi l'application de vernis opaque sur les trois ocelles provoque une immobilisation définitive des Criquets quelle que soit l'intensité lumineuse. Il y a de même une augmentation de la période de latence pour un éclairement de 50 lx (ocelle médian vernis), ou pour des éclairements de 50 et 185 lx (trois ocelles vernis). Par contre, le *vernissage des yeux composés ne modifie en rien l'inhibition phototropique.*

Éclairements (lx E).	Nature du vernissage.	Période de latence (s).
(Log E = 3,30) 2 000 lx	Témoins	523,90
	Ocelle médian + vernis incolore	406,70
	Ocelle médian + vernis opaque	280,90
	Trois ocelles + vernis incolore	85,30
	Trois ocelles + vernis gris clair	217,80
540 lx (Log E = 2,73)	Témoins	381,60
	Ocelle médian + vernis incolore	325,00
	Ocelle médian + vernis opaque	105,00
	Trois ocelles + vernis incolore	182,90
	Trois ocelles + vernis gris clair	240,20
185 lx (Log E = 2,27)	Témoins	278,20
	Ocelle médian + vernis incolore	239,50
	Ocelle médian + vernis opaque	134,30
	Trois ocelles + vernis incolore	332,50
	Trois ocelles + vernis gris clair	490,00
50 lx (Log E = 1,70)	Témoins	144,50
	Ocelle médian + vernis incolore	240,00
	Ocelle médian + vernis opaque	295,20
	Trois ocelles + vernis incolore	502,50
	Trois ocelles + vernis gris clair	635,30

On peut donc penser que *chez le Criquet migrateur la photo inhibition est liée à une excitation excessive des ocelles.*

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) S. O. MAST, *Z. Vergl. Physiol.*, 15, 1931, p. 139.
(2) H. E. WALTER, *J. Exp. Zool.*, 5, 1907, p. 35.
(3) G. VIAUD, *Behaviour*, 2, 1950, p. 163.
(4) G. VIAUD, *Recherches expérimentales sur le phototropisme des Daphnies*, Paris, 1838.
(5) G. RICHARD, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 12, 1950, p. 485.
(6) M. GOUSTARD, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, Suppl. XLV, 1955.
(7) J. MEDIONI, *Thèse science*, Strasbourg, 1961.
(8) P. CASSIER, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 165.
(9) P.-P. GRASSÉ, *C. R. Soc. Biol. Fr.*, 89, 1923, p. 898.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Rétablissement du cycle bisexuel par la bioptérine et l'acide folique chez le Puceron parthénogénétique* Sappaphis plantaginea. Note (*) de M[lle] **Colette L'Hélias**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cycle bisexuel des Pucerons qui dépend des facteurs externes s'appuie sur des intermédiaires chimiques photorécepteurs ou thermosensibles. Les ptérines par leur instabilité à la lumière sont susceptibles d'être ces intermédiaires. Une étude de celles-ci en fonction du cycle (L'Hélias, 1961) montre effectivement des variations liées aux conditions extérieures et au cycle sexuel.

Les mesures fluorométriques montrent qu'elles sont à peu près inexistantes en éclairement continu ou si elles existent (chez des Pucerons se nourrissant uniquement sur pommier, *Aphis pomi*), c'est sous forme de leucoptérine la plus oxydée. La diminution progressive de la photopériode s'accompagne, au contraire, de l'accroissement de synthèse des ptérines bleues et violettes (isoxanthoptérine, bioptérine et hydroxybioptérine) ainsi que de l'apparition de ptérines jaunes (xanthoptérine) et de riboflavine, surtout chez les femelles ovipares. L'action du froid est analogue, cependant il pourrait y avoir une différence dans le mode d'action des facteurs externes sur le processus de synthèse des ptérines. Il est possible que le froid agisse par voie enzymatique pour la détermination des mâles permettant la synthèse d'intermédiaires actifs sur le métabolisme : bioptérine, dérivés hydroxylés, di et tétrahydrogénés. Le mâle qui en résulte présente, en effet, des variations dans le corps, vraisemblablement dans les testicules, mais pas dans la tête.

La lumière, au contraire, agirait directement par photolyse chez la femelle pour la détermination des ovipares, peut-être par l'intermédiaire des yeux (des variations importantes sont enregistrées dans les chromatogrammes de têtes). Une obscurité suffisamment longue protégerait les formes « métabolisantes » instables de sorte qu'elles s'accumuleraient peu à peu en quantités suffisantes.

Il restait à prouver que c'était bien la présence de ces ptérines qui était la cause des remaniements chromosomiques des sexués. Différents échantillons de ptérines, en solution à 0,1 μg/μl ont été injectés chez des femelles aptères parthénogénétiques vivipares au dernier stade larvaire pour essayer de provoquer l'apparition des sexués. Les Pucerons sont élevés sur plantain, en éclairement continu à 20°C, dans des conditions où il n'apparaît jamais de mâles, ni de femelles ovipares (ces dernières ne peuvent apparaître dans ces conditions d'élevage qu'avec un apport de ptérines dans la nourriture, fourni par les feuilles de pommier).

L'isoxanthoptérine et la xanthoptérine ne donnent pas de modifications, les Pucerons restent parthénogénétiques, mais la bioptérine et l'acide folique rétablissent le cycle complet.

La génération issue des Pucerons traités donne des mâles et des femelles ailés. Les premières sont stériles, les suivantes sont capables de donner une descendance normale avec apparition de femelles ovipares à la troisième génération (F_3 à partir des injectées).

	♀ aptères parthénogénétiques.	♂.	♀ ailées stériles à ovocytes.	♀ ailées donnant ♀ aptères F_3 ovipares.
Témoins à 15°, éclairement continu sur plantain	+	o	o	o (*)
Id. sur plantain et pommier	+	o	o	+
Témoin en photopériode 8 h sur plantain 15°	+	+	o	o (*)
Id. sur plantain et pommier	+	+	o	+
Témoins à 20°, éclairement continu sur plantain	+	o	o	o (*)
Id. sur plantain et pommier	+	o	o	+
Témoins en photopériode de 8 h, 20°, plantain et pommier	+	o	+	+
Injectés isoxanthoptérine et xanthoptérine, éclairement continu 20°, plantain.	+	o	o	o
Injectés bioptérine, éclairement continu 20°, plantain	+	+ 4 par clone	+	+
Injectés acide folique, éclairement continu sur plantain	+	+ 2 ou 3 par clone	+	+

(*) Pas de descendance vivipare.

La troisième génération F_3 donne des mâles toujours groupés par quatre, ce qui pourrait correspondre à deux divisions mitotiques d'une gonie. L'examen histologique des femelles stériles ailées montre qu'il n'y a pas le moindre embryon, mais toute une série d'ovocytes qui évoluent jusqu'à l'œuf. Sans doute ces femelles n'ont-elles pas subi l'évolution hormonale correspondante et sont-elles dans l'impossibilité de pondre.

Il peut paraître surprenant que l'action des ptérines injectées ne se manifeste qu'à la génération F_3 après traitement, par l'apparition de mâles et de femelles ailées stériles, puis de nouveau vivipares et donnant une descendance ovipare à la troisième génération (F_6 à partir des traitées).

Mais si l'on considère le développement embryonnaire de ces animaux, il devient facile de concevoir qu'on puisse modifier le sexe de l'animal F_3, car l'injection agit directement sur la cellule primordiale de cet embryon. En effet, d'après les recherches de S. Bruslet, la femelle aptère immature injectée contient des embryons F_1 complètement développés qui possèdent leurs gonades porteuses d'embryons F_2, également en division, dont le germarium contient aussi des gonies primitives F_6, prêtes à se diviser au

moment de l'injection. Il est donc tout à fait normal qu'elles soient les seules susceptibles de pouvoir subir les remaniements chromosomiques fondamentaux. Si une division de ces gonies intervient juste après l'injection, elle peut être troublée par la quantité relativement forte de bioptérine, c'est une demi-méïose qui se produit, les cellules qui en résultent ont pour formule 4 AXO et sont donc mâles. Il y a peut-être une deuxième mitose puisqu'on trouve quatre ♂ par clone.

Les gonies F_3 plus tardives sont influencées par une moins forte quantité de ptérines et donnent des femelles F_3 (4 AXX) dont le métabolisme se modifie suffisamment pour que les gonies F_4 soient haploïdes mais pas assez pour que les *corpora allata* exercent leur action gonadotrophique. Elles donnent des ovocytes qui avorteront finalement puisqu'elles ne sont pas conformées pour l'oviposition.

Enfin, les gonies F_3 les plus tardives reçoivent encore moins de ptérines, de ce fait les ♀ ailées F_3 qui en résultent reprennent le cycle naturel qui aboutit à une ♀ ovipare aptère encore en troisième génération (donc génération F_6 à partir des injectées) parce que la petite quantité de ptérine qui modifie le métabolisme de l'ailée F_3 agit encore sur les trois générations d'embryons qui se développent simultanément dans ses ovarioles, et finalement sur les gonies F_6 qui seront haploïdes. La succession des phénomènes, demi-méïose en F_3 (mâles), méïose dans l'œuf avorté issu de F_3, puis méïose retardée à la génération F_6 montre l'action progressivement moins violente des ptérines injectées selon que les gonies F_3 sont dans un état moins avancé de maturation dans le Puceron traité.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(*Laboratoire de Génétique évolutive C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION. — *Sur de nouvelles incidences nutritionnelles de la réaction de Maillard.* Note (*) de MM. **Jean Adrian, Léon Petit** et **Bernard Godon** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'addition à un régime équilibré de solutions chauffées de glycocolle et de glucose entraîne le ralentissement de la croissance du Rat, la chute du coefficient d'efficacité protidique et une diminution de l'utilisation digestive et métabolique de l'azote ingéré.

Classiquement la réaction de Maillard provoque le blocage et la destruction de certains acides aminés. Il se pourrait, en outre, que cette réaction donne naissance à des substances capables d'avoir un rôle nutritionnel propre. C'est ce qui ressort des travaux poursuivis sur la Levure [2] et la Souris [3]. L'objet de ce travail est de préciser l'action métabolique des produits solubles initialement formés lors du chauffage d'un acide aminé banal, le glycocolle, en présence de glucose.

Conditions expérimentales. — On chauffe à 90°C pendant des temps variables un mélange équimoléculaire de glycocolle et de glucose dissous dans un milieu très concentré (12,75 g du mélange dans 2,5 ml d'eau). La composition de ces solutions en fonction du temps de chauffe est donnée dans le tableau I.

Tableau I.

Caractéristiques des solutions chauffées.

Elément dosé.	Concentration initiale (mg/ml).	Concentration après un chauffage à 90° pendant 1 h.	4 h.	6 h.
Azote du glycocolle	28	15,8	6,85	4,9
» du N-glycoside	0	2,8	4,2	2,1
» non aminé total (*)	0	12,2	21,15	23,1
Glucose	360	131,4	68,4	41,4
Réducteurs totaux (en équivalent de glucose)	–	336,6	189,0	91,8

(*) Différence entre l'azote du glycocolle initial et l'azote retrouvé sous forme de glycocolle.

Ces solutions sont ajoutées en quantités variables à un régime à 12 % de caséine parfaitement équilibré pour les besoins du Rat. On enregistre la croissance pondérale des animaux, le coefficient d'efficacité protidique (gain de poids par gramme de protide ingéré) et le bilan azoté.

Croissance et coefficient d'efficacité protidique. — Les résultats figurent dans le tableau II.

A faibles doses l'introduction de solutions chauffées de glycocolle et de glucose dans un régime équilibré aurait tendance à augmenter la croissance du Rat. Mais, à partir d'un certain seuil, ces produits solubles

TABLEAU II.

Croissance et efficacité protidique en présence des solutions chauffées de 1 à 6 h.

	témoin.	Quantité de solution exprimée en équivalent de glycocolle initial (en % de la ration). 0,1.	0,25.	0,5.	1,0.	1,5.	2,0.	3,0.
Chauffage 1 h.								
Durée de l'expérience 42 jours :								
Croissance journalière (g/rat)	1,68	1,82	1,77	1,54	1,27	–	1,22	1,20
en % du témoin	–	108,5	105,5	91,5	76,0	–	73,0	72,0
Efficacité protidique	1,99	2,06	2,08	1,83	1,58	–	1,47	1,45
en % du témoin	–	103,5	104,5	92,0	79,5	–	73,5	72,5
Chauffage 4 h.								
Durée de l'expérience 28 jours :								
Croissance journalière (g/rat)	2,04	–	2,19	2,15	1,95	1,66	1,51	–
en % du témoin	–	–	107,5	105,0	96,0	81,5	74,0	–
Efficacité protidique	2,86	–	3,12	2,76	2,52	2,35	2,21	–
en % du témoin	–	–	109	96,5	88,0	82,0	77,5	–
Chauffage 6 h.								
Durée de l'expérience 35 jours :								
Croissance journalière (g/rat)	2,07	1,95	2,30	1,89	1,31	–	1,74	1,17
en % du témoin	–	94,0	111,0	91,5	63,5	–	84,5	57,0
Efficacité protidique	1,25	1,20	1,24	1,14	0,94	–	1,11	0,82
en % du témoin	–	96,0	100,0	91,0	75,0	–	88,5	65,5

ralentissent nettement le développement pondéral et cette inhibition de croissance va de pair avec une chute proportionnelle du coefficient d'efficacité protidique. Les facteurs responsables se forment rapidement en cours de chauffage : les effets sont de même ordre pour des solutions chauffées 1 ou 6 h.

Bilans azotés. — Les bilans d'azote ont été établis sur deux groupes de 17 rats ayant un poids moyen de 100 g, l'un disposant du régime de base seul, l'autre recevant la même ration additionnée d'une solution de glycocolle-glucose chauffée pendant 6 heures et utilisée à un taux correspondant à 2,47 % de glycocolle initial. Le tableau III rapporte les résultats obtenus.

Les produits de la réaction de Maillard agissent sur l'utilisation digestive globale d'une manière hautement significative ($t = 3{,}36$). L'augmentation de la dépense azotée fécale observée dans le lot expérimental laisse supposer qu'une fraction de l'azote non aminé est utilisable par l'animal. Le coefficient de rétention azotée est également beaucoup plus faible dans le lot expérimental (38,5 %) que dans le lot témoin (48,2 %), ($t = 4{,}85$).

TABLEAU III.

Bilan d'azote en présence de solution chauffée.

(Résultats moyens par rat et par période de 5 jours.)

	Animaux témoins.	Animaux recevant l'équivalent de 2,47% de glycocolle initial.
Croissance journalière (g)...........	1,85	0,95
Azote total ingéré (mg)..............	1053	1032,5
» non aminé ingéré (mg).........	0	177,5
» fécal (mg)....................	93,3	201,8
» urinaire (mg).................	494,8	501,4
C. U. D. azoté brut..................	91	80,5
» global de la ration..........	94,8 ± 0,6	91,4 ± 1,3
Coefficient de rétention azotée........	48,2 ± 5,8	38,5 ± 5,6

Les produits solubles synthétisés au cours de la réaction de Maillard exercent donc une action dépressive sur l'utilisation d'un régime équilibré, action qui se traduit par un ralentissement de croissance, une chute du coefficient d'efficacité protidique et une baisse de la rétention azotée. Sur le plan nutritionnel la réaction de Maillard a donc des effets qui dépassent la simple destruction des aminoacides.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mme R. Hélias-Frangne, Mme G. Barbier et Mlle M. Forestier.

(2) M. N. SHEIKH, B. GODON et L. PETIT, *Ann. Technol. Agric.*, 10, 1961, p. 5.

(3) KRUGE, W. PRELLWITZ, E. SCHAFFNER, KIEKEBUSCHW et LANGK, *Naturwissenschaft.*, 46, 1959, p. 534.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise,
Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales
de l'I. N. R. A., Le Noyer-Lambert, Massy, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Données sur la neurosécrétion d'un Oligochète souterrain*, Pelodrilus leruthi *Hrabé*. Note (*) de MM. **Christian Juberthie** et **Milan Meštrov**, transmise par M. Albert Vandel.

Le système nerveux central de *Pelodrilus leruthi*, étudié chez des animaux récoltés dans des grottes, renferme des cellules neurosécrétrices de différents types, situées dans le cerveau, le ganglion sous-œsophagien et la chaîne nerveuse. La partie médiodorsale, postérieure, du neuropile cérébral est une zone d'accumulation du produit de neurosécrétion des cellules des ganglions cérébroïdes.

Le système neurosécréteur de nombreux Oligochètes *Lumbricidæ*, *Enchytraeidæ*, *Naididæ*, *Tubificidæ*, a été étudié par différents auteurs. Les relations entre la neurosécrétion, la croissance et la reproduction d'une part, la régénération d'autre part ont été également recherchées.

Le but de notre travail préliminaire est de donner les caractéristiques principales du système neurosécréteur d'un Oligochète appartenant à une famille non encore étudiée, celle des *Haplotaxidæ*, dont de nombreux exemplaires peuvent être récoltés dans les grottes, c'est-à-dire dans un milieu différent de ceux étudiés jusqu'ici.

Des individus adultes à différents stades de maturité sexuelle, récoltés dans les grottes de Lestelas (Ariège) et du Goueil di Her (Haute-Garonne) ont été fixés de janvier à mai aux liquides de Helly et de Bouin-Hollande sublimé, débités en coupes sériées, et colorés à la fuchsine paraldéhyde-picroindigocarmin selon Gabe, au bleu alcyan-hémalun-phloxine selon Herlant, à pH 0,3 et 2,5, à l'hématoxyline chromique-phloxine selon Gomori.

Le cerveau de *Pelodrilus leruthi* est localisé dans le premier segment, et le ganglion sous-œsophagien dans les 2e et 3e segments; ce ganglion est composé des ganglions des 1er, 2e et 3e segments.

Les ganglions cérébroïdes renferment un assez grand nombre de cellules neurosécrétrices; elles présentent différents aspects morphologiques et sécrétoires.

La plus grande partie des cellules neurosécrétrices sont homologables aux cellules *a* décrites chez les *Lumbricidæ*. Les cellules de ce type sont éparses dans toute la zone cellulaire qui entoure le neuropile cérébral, à l'exception de la zone médioantérieure où elles font défaut. Elles ne sont donc pas seulement localisées dans la région postéro-dorsale du cerveau.

Lorsqu'elles sont bourrées de produit de neurosécrétion, leur cytoplasme dense est coloré de façon intense, uniformément ou par plages, en violet pourpre par la fuchsine paraldéhyde en bleu très vif par le bleu alcyan, et en bleu noir par l'hématoxyline chromique; à très fort grossissement il est possible d'observer à l'intérieur du cytoplasme ainsi coloré de petites vacuoles éparses, incolores. Ces cellules sont de forme assez variable :

ovoïdes, triangulaires, fusiformes, rarement piriformes; leur axone, orienté vers la région centrale du cerveau renferme une mince traînée de produit de neurosécrétion dont les affinités tinctoriales sont identiques à celles du produit de neurosécrétion situé dans les corps cellulaires; leur noyau, arrondi, ou ovoïde, de taille un peu inférieure à celle des noyaux des neurones médio-antérieurs, possède une chromatine clairsemée, et renferme un nucléole très net. Chez les exemplaires étudiés, toutes les cellules *a* d'un même individu ne sont pas au même stade sécrétoire. Après coloration au bleu alcyan-hémalun-phloxine, certaines de ces cellules se colorent par la phloxine, d'autres par le bleu alcyan. Certaines de ces cellules sont densément colorées par les colorants de la neurosécrétion et sont au maximum de charge; chez d'autres, par contre, le produit de neurosécrétion est presque entièrement éliminé et le cytoplasme est régulièrement vacuolaire à l'exception d'une zone cytoplasmique accolée au noyau, homogène et non colorée par les colorants utilisés.

Certaines cellules, petites, à cytoplasme peu abondant coloré par les colorants de la neurosécrétion, et plus particulièrement localisées près du départ des connectifs antérieurs, rapellent les cellules *b* décrites chez *Eisenia fœtida*; actuellement, il ne nous est pas possible d'affirmer que ces cellules constituent un type particulier chez *P. leruthi*.

Nous avons observé d'autre part, principalement dans la région postérieure du cerveau, des cellules plus grosses que les cellules *a*, à cytoplasme plus abondant, à noyau un peu plus gros, qui se différencient particulièrement bien après coloration à l'hématoxyline chromique; leur cytoplasme renferme de nombreux grains de sécrétion, bien distincts les uns des autres, de taille moyenne et assez variable, colorés en bleu noir par ce colorant; ces mêmes grains sont colorés en bleu pâle par le bleu alcyan et en violet pourpre par la fuchsine paraldéhyde, mais après la mise en œuvre de ce colorant leurs contours sont moins nets.

La destinée du produit de neurosécrétion des cellules *a* est facile à suivre grâce aux traînées de neurosécrétion classiquement interprétées comme un cheminement axonal du produit élaboré par les cellules. Les grains de sécrétion s'accumulent ainsi en grande abondance, dans la région médio-dorsale et postérieure du neuropile cérébral, qui, à cet endroit, n'est pas recouvert par une couche cellulaire. Cette localisation est donc sensiblement différente de celle des *Lumbricidæ*. Par ailleurs, à l'inverse de ces derniers, les capillaires sanguins à l'intérieur du neuropile et entre les cellules des ganglions cérébroïdes font pratiquement défaut chez *P. leruthi*.

Le ganglion sous-œsophagien renferme un assez grand nombre de cellules neurosécrétrices. Les unes se rapprochent des cellules *a* du cerveau, par leurs affinités tinctoriales, par l'aspect de leur sécrétion, et par leur taille; elles sont localisées ventralement et latéro-dorsalement. Enfin chez certains animaux, nous avons observé des cellules se colorant par la phloxine particulièrement abondantes dans la partie antérieure du premier ganglion;

les plus typiques sont grosses, triangulaires, lobées proximalement, et présentent des plages étendues, colorées par la phloxine, tandis qu'une zone cytoplasmique non colorée, accolée au noyau, subsiste. Cette coloration par la phloxine ne semble se réaliser qu'à un stade donné, car des cellules morphologiquement identiques peuvent se colorer légèrement au bleu alcyan, ou ne pas être colorées.

La chaîne nerveuse renferme également des cellules neurosécrétrices se colorant par la fuchsine paraldéhyde, l'hématoxyline chromique et le bleu alcyan, ressemblant à celles du ganglion sous-œsophagien.

Des traces de cheminement ont été observées dans le ganglion sous-œsophagien, et localement le long de la chaîne nerveuse, au centre du neuropile, de part et d'autre du plan sagittal; la destinée du produit de neurosécrétion n'a pas pu pour l'instant être suivie.

En conclusion, le cerveau, le ganglion sous-œsophagien et la chaîne nerveuse renferment des cellules neurosécrétrices. Le système neurosécréteur de *Pelodrilus leruthi* présente, par rapport à celui des *Lumbricidæ*, des traits originaux, en particulier en ce qui concerne la localisation des cellules *a* des ganglions cérébroïdes, la zône du neurophile cérébral où s'accumule le produit de neurosécrétion, la pauvreté du système nerveux en capillaires sanguins. Des études ultérieures permetrront peut-être de préciser les relations entre l'activité sécrétoire des cellules neurosécrétrices, l'accumulation de la neurosécrétion dans le neuropile, son élimination, et la reproduction et l'écologie de cet animal.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. DEUSE-ZIMMERMAN, *Z. Zellforsch. mikr. Anat. Dtsch.*, 52, 1960, p. 801-816.
(2) W. R. HARMS, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 143, 1948, p. 332-346.
(3) H. HERLANT-MEEWIS, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 41, 1955, p. 500-508.
(4) H. HERLANT-MEEWIS, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 18, 1956, p. 185-198.
(5) H. HERLANT-MEEWIS, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 87, 1956-1957, p. 151-182.
(6) H. HERLANT-MEEWIS, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 95, n° 4, 1961, p. 695-730.
(7) H. HUBL, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 146, 1953, p. 421-432.
(8) H. HUBL, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 150, 1956-1957, p. 73-97.
(9) B. SCHARRER, *Naturw.*, 25, 1937, p. 131-138.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Zagreb.*)

BIOLOGIE. — *Étude des variations saisonnières du comportement alimentaire du Goujon* (Gobio gobio *L.*). Note (*) de M. **Guy Moreau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La disparition hivernale des Goujons et l'indifférence de ceux-ci à l'égard de la nourriture pendant le jour en hiver ne doit pas être assimilée à une hibernation mais semble être la conséquence d'une inversion du phototropisme, inversion déterminée par des facteurs externes (température et photopériode) et dont les supports physiologiques nous sont encore inconnus.

L'étude des rythmes d'activité de recherche et de préhension de nourriture a été réalisée chez différents animaux. Cependant, les Poissons n'ont pas, à notre connaissance, donné lieu à de telles études, les données que nous possédons pour ceux-ci sont des observations de pêcheurs ou de pisciculteurs.

Les pêcheurs admettent que la plupart des Cyprinidés cessent toute activité alimentaire en hiver.

Huet ([1]) estime qu'il existe un jeûne hivernal mais que les Carpes maintenues en eau à 4°C s'alimentent encore. Bernet ([2]) a décrit l'alimentation hivernale du Goujon sans étudier d'une manière précise le rythme alimentaire.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur le cycle biologique et physiologique du Goujon, nous avons essayé de préciser le problème du rythme alimentaire. Cette étude a été effectuée avec des animaux élevés dans des bassins extérieurs de 1,5 m au carré et d'une profondeur maximale de 0,4 m. Un courant d'eau était créé en profondeur et les animaux disposaient d'abris obscurs.

Nous exposerons nos observations dans un ordre chronologique en prenant comme point de départ la fin de l'hibernation présumée.

Comportement alimentaire pendant le mois de mai. — Pendant cette période, les animaux sont le plus souvent cantonnés dans les abris mais, lorsque les bassins sont ensoleillés et qu'il fait chaud, quelques sorties spontanées ont lieu, celles-ci sont toujours de courte durée et les activités de recherche de nourriture sont rares, et interrompues par la moindre diminution de luminosité.

Une distribution importante de nourriture déclenche une assez brève sortie des animaux et une légère activité de recherche et d'absorption des proies. Dès la tombée de la nuit, les animaux deviennent actifs.

Comportement du début juin à la fin septembre. — Pendant cette période, les sorties spontanées, franches et durables, ainsi que la recherche de nourriture se produisent surtout pendant la période d'ensoleillement des bassins. Lors de la distribution des proies les Goujons se précipitent sur celles-ci. La sensibilité à la perception d'une stimulation gustative est

alors extrême; nous en avons déterminé le seuil de la façon suivante : des doses de plus en plus faibles d'extraits d'asticots ont été introduites dans un bassin jusqu'au moment où la dose ne provoque plus de réaction. L'extrait était préparé de la manière que voici : 1 g d'asticots broyés et mis en suspension dans de l'eau distillée; après filtration, on ajuste à 1000 ml. L'introduction de 1/10 de millilitre de cet extrait dans un bassin contenant environ 675 l d'eau, provoque la sortie d'animaux et déclenche une activité de recherche, ils réagissent donc à une concentration de l'ordre de 1.10^{-9} g de substance active par millilitre.

L'activité est très importante au crépuscule.

C'est en partie pendant la période de juin à septembre que se situe la reproduction des Goujons, et alors l'activité alimentaire atteint son maximum; de plus des animaux capturés sur des frayères ont, à la dissection, montré des aliments dans leur tube digestif; il n'y a donc pas d'anorexie en rapport avec la reproduction.

Comportement pendant le mois d'octobre. — L'activité spontanée diurne devient progressivement nulle, mais il est encore possible de provoquer la sortie des animaux et une légère activité de recherche qui disparaît dès la deuxième quinzaine du mois. Ensuite, lors des distributions de nourriture, seuls quelques animaux apparaissent à l'orifice des abris mais ne s'aventurent pas dans la zone éclairée, ou tout à fait accidentellement lorsqu'un asticot passe dans leur champ visuel; ces sorties sont toujours très fugaces, l'animal regagnant immédiatement le premier abri venu. Pour provoquer ces réactions, il faut une quantité d'extrait d'asticots 2 500 fois supérieure à celle nécessaire aux mois d'août et septembre. Dès la tombée de la nuit, l'activité de recherche commence.

Comportement durant les mois de novembre à la fin de février. — Pendant cette période, l'activité spontanée diurne est nulle; en outre, une distribution de nourriture très importante ne déclenche jamais d'activité de recherche, les réactions obtenues alors sont identiques à celles du mois d'octobre. L'activité nocturne demeure élevée et l'alimentation nocturne reste importante même aux températures les plus basses (4°C).

Comportement pendant le mois de mars. — L'inactivité diurne persiste pendant ce mois. A ce moment, une quantité importante d'asticots est nécessaire pour déclencher de faibles réactions qui n'aboutissent jamais à une activité de recherche caractérisée. L'activité nocturne est toujours intense.

Comportement pendant le mois d'avril. — L'activité diurne spontanée demeure inexistante, mais il est possible de déclencher la sortie des animaux et une faible recherche des proies. Dès le crépuscule, les Goujons entrent en activité.

L'absence d'activité nutritive diurne pendant l'hiver est-elle due à un rythme interne physiologique soumettant l'animal à une véritable hiber-

nation, ou est-elle simplement placée sous la dépendance de facteurs externes ? Les expériences suivantes vont nous permettre de répondre à cette question.

Obscurcissement artificiel des bassins pendant la période hivernale. — L'obscurité sur un bassin provoque la sortie spontanée de nombreux animaux qui réintègrent leurs abris après un certain temps.

Dans les mêmes conditions d'obscurité, il est possible de provoquer la sortie et l'activité de recherche par des concentrations d'extrait d'asticots semblables à celles nécessaires au mois d'août pendant la journée. Tout retour à l'éclairement provoque la disparition des animaux.

Inhibition de la sortie d'animaux soumis à l'obscurité. — Lors d'une période d'obscurité artificielle, il est possible d'inhiber la sortie des habitants d'un des abris en dirigeant sur l'ouverture de celui-ci un faisceau lumineux.

Réalisation de jours longs artificiels. — Les sujets soumis artificiellement à des jours longs (18 h d'éclairement sur 24), du 1er décembre au 2 février, n'ont pas modifié leur comportement hivernal.

Rôle de la température. — Le chauffage progressif à 20°C d'un aquarium a entraîné la sortie de quelques animaux, lorsque la luminosité était grande, mais l'activité ne fut jamais intense.

Action simultanée des températures élevées et des jours longs. — Les animaux de l'aquarium chauffé ont été soumis à une photopériode longue, celle-ci déclencha une activité intense toute la journée.

Les Goujons semblent entrer en léthargie et devenir insensibles à la nourriture en hiver; cependant, les observations nocturnes et les expériences d'obscurcissement artificiel pendant l'hiver montrent qu'ils sont toujours capables d'activité en absence de lumière. D'autre part, les Goujons perçoivent toujours de faibles stimulations gustatives comme le montre l'apparition d'animaux à l'ouverture des abris, lors de la distribution de nourriture, pendant l'hiver, mais les réactions habituellement déclenchées par cette stimulation sont inhibées. Cette inhibition disparaît lorsque la luminosité devient très faible, naturellement ou artificiellement.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) M. Huet, *Traité de Pisciculture*, édité par *La vie rustique*, 1952.

(2) B. Bernet, *Annales de la Station centrale d'Hydrobiologie appliquée*, 18, 1960.

(*Station biologique des Eyzies, Dordogne.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur les durées d'intermue et les taux de croissance chez un Décapode Natantia :* Leander serratus (*Pennant*). Note (*) de Mlle **Catherine Tchernigovtzeff**, transmise par M. Louis Fage.

Taux de raccourcissement des cycles d'intermue et augmentation des taux de croissance chez *Leander serratus* ayant subi l'ablation des pédoncules oculaires, étudiés en élevages à température constante : à 12, 16 et 20°.

Le rôle inhibiteur du système endocrinien pédonculaire dans la croissance des Décapodes Reptantia est un fait désormais bien établi. Pour les Natantia, par contre, une certaine confusion règne encore. Bien que Drach [1] ait mis en évidence la présence d'un facteur inhibant la mue dans les pédoncules oculaires (P. O.) de *Leander serratus*, quelques travaux postérieurs sur *Lysmata seticaudata* [2] et *Leander serratus* [[3], [4]], ont fait état des résultats très différents. Plus récemment, Carlisle [5] confirme ses premiers résultats [3] et souligne l'effet diamétralement opposé de l'ablation des P. O. sur la mue dans deux populations de *Leander serratus* : celle de Plymouth et celle de Roscoff; Scheer [6] ne trouve ni accélération ni retard de mue après ablation des P. O. chez *Leander xiphias*. Quant à l'effet de l'ablation des P. O. sur les taux de croissance réalisés à la mue, il n'a jamais été précisé chez les Natantia.

A l'occasion de recherches sur la régénération chez *Leander serratus*, et grâce à des conditions d'expérience très strictes, j'ai obtenu (avec un effectif total de 81 témoins et 69 opérés) des résultats statistiquement significatifs qui confirment ceux de Drach [1] concernant le raccourcissement des intermues, et mettent en évidence l'augmentation du taux de croissance réalisé à la mue chez les animaux privés de P. O.

Conditions d'élevage et choix des animaux. — Les animaux étaient installés dans des bacs individuels en eau de mer courante maintenue à *température constante*, à 12, 16 et 20°, et nourris quotidiennement. Pour chaque série d'élevage les lots de témoins et d'opérés étaient toujours constitués à partir d'une récolte faite le jour même. Les animaux étaient choisis dans une classe de taille très étroite : 40 à 45 mm de longueur totale; je rappellerai que Carlisle [5] a travaillé sur des *Leander serratus* de 55 à 70 mm et que ni Scheer et Scheer [4], ni Scheer [6] ne semblent s'être préoccupés de cette question. Les observations devant porter sur un cycle d'intermue complet, j'ai choisi le stade D_2 avancé [1] comme stade de départ pour les expériences : ablation des P. O. et mise en élevage. Dans les 48 h consécutives tous les animaux effectuaient leur première mue. Ainsi, le séjour au laboratoire, correspondant à peu près à la durée d'une intermue, était équivalent pour tous les animaux et limité au temps minimal indispensable aux observations.

1. *Raccourcissement des intermues chez les Crevettes privées de leurs P. O.* — L'ablation des P. O. étant pratiquée juste avant une mue (en D_2 avancé), c'est un cycle d'intermue entièrement écoulé en l'absence du système endocrinien pédonculaire, mais précédé d'un cycle normal, qui a été comparé

au cycle des crevettes témoins. Le test (*t*) de signification de différence entre les moyennes, appliqué à toutes les comparaisons, a été calculé selon une méthode adaptée aux petits échantillons.

Dans toutes les séries, que ce soit à 12, à 16 ou à 20°, j'ai constaté un raccourcissement des intermues chez les Crevettes sans P. O. Le raccourcissement des intermues chez les opérés, exprimé en pour-cent de la durée d'intermue des témoins, est de 16,9 % à 16° et de 19,3 % à 20°; dans les deux cas la différence entre opérés et témoins est largement significative puisque $t = 6{,}8$ et 6,4. Dans les élevages à 12°, une différence entre mâles et femelles témoins est apparue : les intermues des mâles sont plus longues de 15,7 % par rapport à celles des femelles ($t = 5{,}7$); chez les opérés cette différence est très faible (5 %) et non significative. Remarquons, pour les durées d'intermues de cette série à 12°, comme Scheer ([7]) l'a noté dans différents aspects du métabolisme, que l'ablation des P. O. tend à éliminer les différences quantitatives entre les sexes. La comparaison des moyennes, par sexe, à 12°, met en évidence chez les opérés un raccourcissement des intermues de 20,2 % pour les mâles ($t = 4{,}8$) et de 12,0 % pour les femelles ($t = 5{,}6$). A 16 et à 20° les durée d'intermue ont été égales dans les deux sexes, aussi bien chez les opérés que chez les témoins.

2. *Effet de l'ablation des P. O. sur les deux taux de croissance.* — Il est bien connu que chez les Reptantia l'ablation des P. O. donne lieu à une augmentation des taux de croissance réalisés à la mue. Aucun travail, à ma connaissance, n'a établi de fait analogue pour les Natantia. Malgré les taux de croissance très faibles de *Leander serratus* (de l'ordre de 10 %) et probablement grâce au fait que les animaux choisis pour les expériences étaient de tailles très voisines, j'ai pu constater que les taux de croissance réalisés à la seconde mue en élevage (c'est-à-dire, pour les opérés, la mue consécutive au cycle entièrement écoulé en l'absence du système endocrinien pédonculaire) étaient légèrement mais significativement plus élevés chez les opérés que chez les témoins.

Les taux de croissance moyens observés aux différentes températures d'élevage pour les deux sexes réunis sont :

— à 12° : 10,1 % (pour 27 témoins) et 12,2 % (pour 23 opérés), soit une différence de 2,1 pour laquelle $t = 3{,}8$;

— à 16° : 10,7 % (pour 24 témoins) et 13,2 % (pour 14 opérés) soit une différence de 2,5 avec $t = 2{,}7$;

— à 20° : 7,6 % (pour 31 témoins) et 10,9 % (pour 30 opérés) soit une différence de 3,3 avec $t = 6{,}3$.

Si dans chacun des groupes considérés, la différence entre les taux de croissance des mâles et des femelles ne s'est pas révélée significative (ce qui m'a autorisé à donner des moyennes réunissant les deux sexes) elle a cependant été chaque fois de même sens : les taux de croissance des mâles légèrement inférieurs à ceux des femelles.

Il est intéressant de comparer les taux de croissance obtenus aux trois températures d'élevage. Alors qu'à 12 et 16° les taux sont comparables : témoins 10,1 et 10,7 %, opérés 12,2 et 13,2 %, il apparaît qu'à 20° ils sont nettement plus faibles qu'à 16° : témoins 7,6 %, soit une différence de 3,1 ($t = 5{,}3$); opérés 10,9 %, soit une différence de 2,3 ($t = 2{,}8$). L'optimum de croissance pour *Leander serratus* se trouve probablement plus près de 16 que de 20°. Le fait que la différence entre 16 et 20° soit plus grande chez les témoins que chez les opérés est sans doute un effet de l'intervention du système endocrinien pédonculaire dans le contrôle des facteurs externes.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) P. DRACH, *Bull. biol. France et Belg.*, 78, 1944, p. 40-62.

(2) D. B. CARLISLE et P. F. R. DOHRN, *Pubbl. Staz. zool. Napoli*, 24, 1953, p. 69-83.

(3) D. B. CARLISLE, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 32, 1953, p. 289-296.

(4) B. T. SCHEER et M. A. R. SCHEER, *Pubbl. Staz. zool. Napoli*, 25, 1954, p. 397-418.

(5) D. B. CARLISLE, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 38, 1959, p. 351-359.

(6) B. T. SCHEER, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1, 1960, p. 3-18.

(7) B. T. SCHEER, dans *Recent advances in invertebrate physiology*, University of Oregon Publications, Eugene, 1957, p. 213-227.

(*Station Biologique de Roscoff* et *Institut Océanographique*.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur les variations du pouvoir inhibiteur du facteur* Gm (*a*) *suivant le phénotype sérologique* Gm *des sujets.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Jean Ducos** et Mlle **Madeleine Varsi**, transmise par M. Albert Vandel.

L'expérimentation dont les résultats sont rapportés ci-dessous a pour but d'étudier les variations de l'antigénicité du facteur Gm (*a*) en fonction de l'ensemble du phénotype Gm du sujet.

Rappelons que, dans les populations caucasoïdes, trois facteurs Gm sont couramment rencontrés : Gm (*a*), Gm (*b*), Gm (*x*). Dans le Haut-Languedoc sur 348 sujets autochtones étudiés, ces facteurs se répartissent de la manière suivante :

Tableau I.

$a+b+x+$	33	$a-b+x-$	161
$a+b+x-$	103	$a-b+x+$	0
$a+b-x-$	22	$a-b-x-$	6
$a+b-x+$	23	$a-b-x+$	0
		Total.............	348

Méthode. — Nous avons voulu comparer le pouvoir inhibiteur de sérum de sujets appartenant respectivement aux phénotypes Gm $(a+b+x+)$; Gm $(a+b+x-)$; Gm $(a+b-x-)$ vis-à-vis d'anticorps anti-Gm (*a*).

Pour déterminer ce pouvoir inhibiteur, nous avons utilisé dans chaque cas la méthode du titrage bidimensionnel décrite par Morten Harboe [1]. Rappelons qu'elle consiste à effectuer pour chaque sérum une série de réactions en diluant simultanément le sérum à grouper et l'anticorps anti-Gm (*a*). On porte alors en abscisses les dilutions successives du sérum à grouper, en ordonnées la somme des réactions positives obtenues avec les différentes dilutions d'anticorps. Pour chaque sérum étudié on obtient ainsi une courbe dont la pente témoigne de l'inhibition plus ou moins rapide de l'anticorps anti-Gm (*a*) et figure donc l'antigénicité (ou si l'on veut le pouvoir saturateur) du sérum éprouvé.

Protocole expérimental. — Nous avons étudié ainsi le pouvoir inhibiteur du sérum de trois lots de 10 sujets chacun, appartenant aux phénotypes sérologiques Gm suivants :

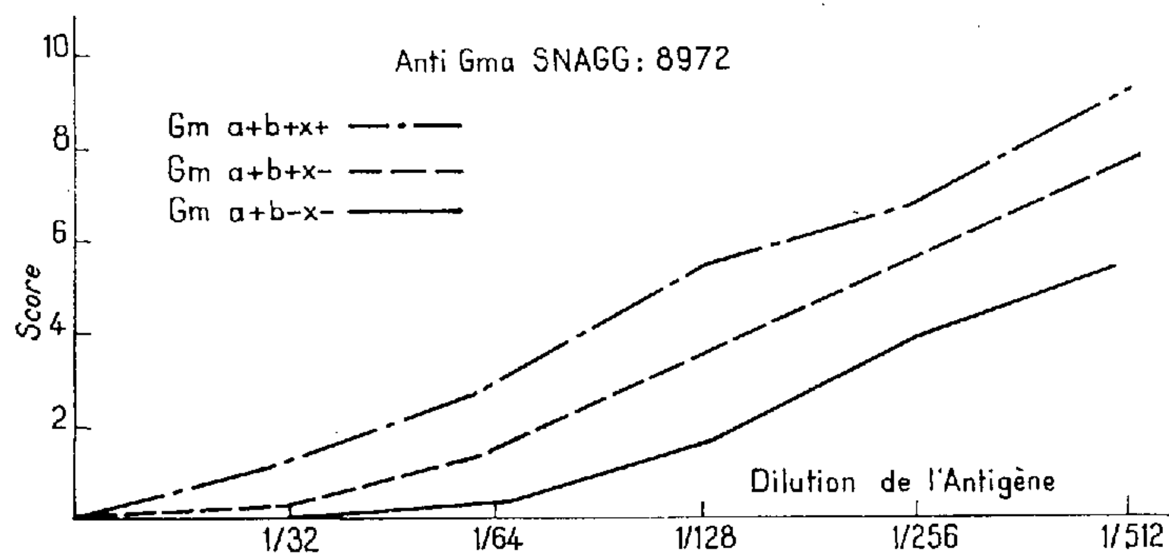
Premier lot : 10 sujets Gm $(a+b+x+)$;
Deuxième lot : 10 sujets Gm $(a+b+x-)$;
Troisième lot : 10 sujets Gm $(a+b-x-)$.

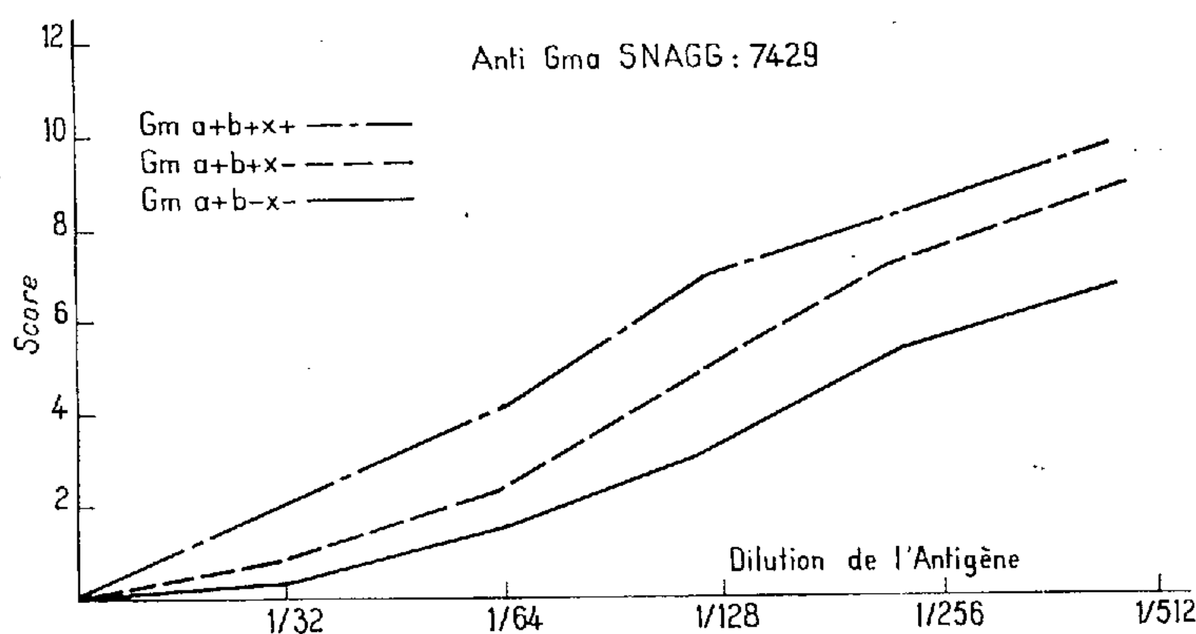
Le pouvoir inhibiteur de chaque sérum a été éprouvé vis-à-vis de trois sérums anti-Gm (*a*) d'origine naturelle [anti-Gm (*a*) SNAGG] nos 8972, 7429 et 10 424.

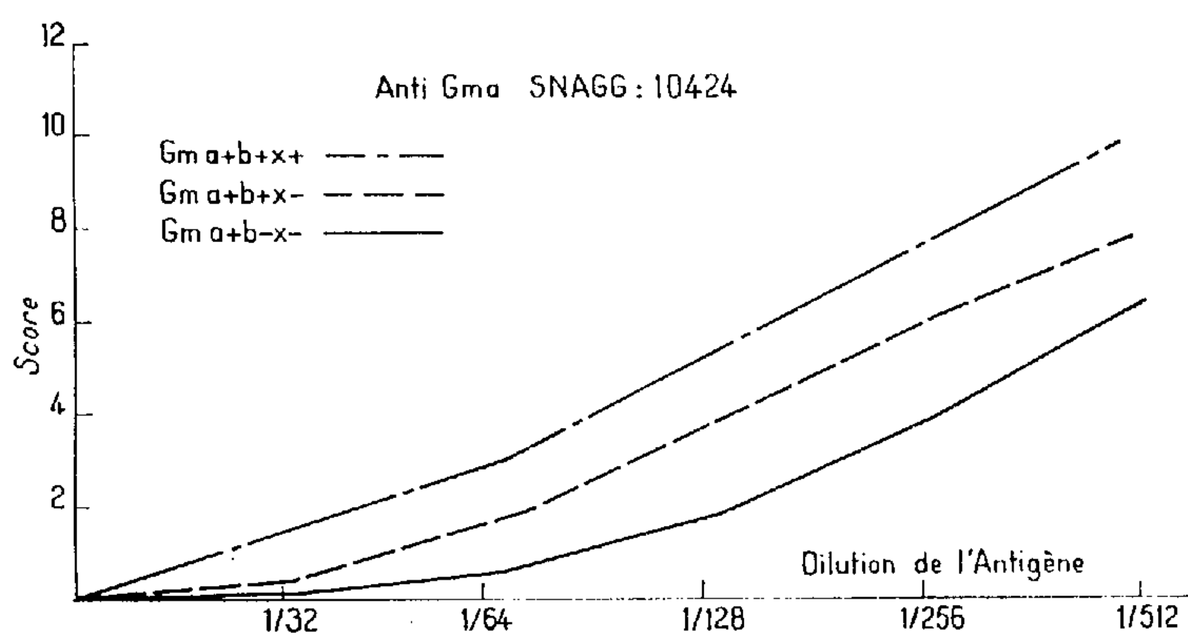
Dans chaque cas, c'est le même immun sérum anti-D qui a servi à revêtir les hématies (anti-D no 10). Ces hématies appartenaient toujours au même donneur qui était du groupe O, R_1/R_2.

Les réactions d'inhibition ont été faites sur plaques, en chambre humide, selon la technique habituelle.

Résultats. — Les résultats obtenus ont été figurés sur les trois diagrammes suivants, correspondant à chacun des anticorps anti-Gm (a) utilisé.







Chaque diagramme comporte trois courbes :

— la première (points et traits alternés) correspond à la *moyenne* des courbes de saturation des 10 sérums de phénotype Gm $(a + b + x +)$;

— la seconde (pointillés) représente la *moyenne* des courbes de saturation des 10 sérums de phénotype Gm $(a + b + x -)$;

— la troisième enfin (trait plein) figure la *moyenne* des courbes de saturation des 10 sérums de phénotype Gm $(a + b - x -)$.

On peut observer que, sur ces graphiques, les trois courbes sont alignées suivant le même ordre : dans chaque cas, le sérum des sujets appartenant au phénotype Gm $(a + b - x -)$ donne une saturation de l'anticorps plus forte que le sérum des sujets Gm $(a + b + x -)$ qui donne lui-même une saturation plus forte que les sujets Gm $(a + b + x +)$. Ainsi la présence dans le phénotype du facteur Gm (b) et *a fortiori* des facteurs Gm (b) et Gm (x) paraît diminuer la quantité de facteur Gm (a) présent dans le sérum.

Ce phénomène semble comparable à celui initialement décrit par Lawrence et d'autres biologistes pour la coloration du dahlia (2) qui est assurée par quatre pigments conditionnés chacun par un gène autonome ou encore au mécanisme invoqué pour le développement des facteurs sanguins du système Rhesus (3). Dans ces cas, tout se passe comme s'il existait une substance de base unique, capable d'évoluer sous l'effet de chaque gène, vers un caractère phénotypique déterminé (pigment, facteur sanguin, etc.).

Lorsqu'un seul gène est en cause [sujet Gm $(a + b - x -)$ par exemple], toute la « matière première » disponible va évoluer dans une seule direction [ici, facteur Gm (a)]. Au contraire, si le génotype du sujet possède plusieurs facteurs appartenant au même système, la substance de base sera distribuée en plusieurs voies différentes et chaque gène paraîtra avoir une action moins forte que lorsqu'il peut agir isolément. C'est ainsi que chez les sujets Gm $(a + b + x -)$, la substance de base est divisée pour fournir le facteur Gm (a) et le facteur Gm (b); dans le phénotype Gm $(a + b + x +)$, cette substance est scindée en trois parties, donnant simultanément Gm (a), Gm (b) et Gm (x). Ceci pourrait expliquer pourquoi la richesse des sérums en facteur Gm (a) diminue quand on va des types Gm $(a + b - x -)$ aux types Gm $(a + b + x -)$ et Gm $(a + b + x +)$.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) M. Harboe, *Acta Pathol. Microb. Scandin.*, 47, 1959, p. 191.

(2) W. Lawrence, *Genetical control of biochemical synthesis as exemplified plant genetics-flower colours, Biochemical Soc. Symposia* 4, Cambridge University Press, 1950.

(3) J. Ruffié et J. Ducos, *Les phénomènes d'hétérostase entre les facteurs CDE du Système Rhesus, Ier Congrès national de Transfusion sanguine*, Alger, 1953.

(*Laboratoire de Recherches des Groupes sériques
du Centre de Transfusion sanguine et d'Hématologie de Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de la nicotinamide sur le métabolisme de l'acide ribonucléique nucléaire du rein chez le Rat.* Note (*) de MM. **Paul Mandel**, **Michel Revel** et Mlle **Simone Dreyfus**, présentée par M. René Fabre.

L'incubation *in vitro* de noyaux de reins en présence d'adénine-8-^{14}C fournit plusieurs fractions d'acides ribonucléiques (RNA) rapidement marquées; les RNA qui deviennent les plus radioactifs se situent entre 8 et 13 s, leur taux diminue lorsqu'on active la biosynthèse de nicotinamide adénine dinucléotide (NAD). Au cours de l'incubation des RNA labiles quittent le noyau.

Nous avons décrit précédemment [1] l'effet inhibiteur de l'administration de nicotinamide sur la biosynthèse des RNA du rein chez le Rat. Nous avons également montré qu'entre cette inhibition et la stimulation de la synthèse de NAD, il existe une corrélation pouvant s'expliquer par une compétition entre les biosynthèses des RNA et du NAD dans le noyau cellulaire. Pour préciser le niveau de cette compétition, nous avons entrepris l'étude des effets de la nicotinamide sur les divers RNA du noyau cellulaire.

Les essais ont porté sur des noyaux isolés du rein de rats Wistar d'une souche très homogène. Nous avons comparé l'incorporation *in vitro* d'adénine-8-^{14}C dans le RNA de noyaux préparés à partir d'organes soit d'animaux normaux, soit d'animaux ayant reçu une dose de 65 mg de nicotinamide pour 100 g de poids corporel, 13 h avant le sacrifice. Les noyaux ont été isolés selon la technique de J. Chauveau, Y. Moulé et Ch. Rouiller [2], puis repris dans une solution de saccharose 0,25 M et incubés durant 20 mn à 37° dans le milieu décrit par R. Logan, A. Ficq et M. Errera [3] contenant 2 μc d'adénine-8-^{14}C pour un volume final de 2 ml. L'incubation a été arrêtée par refroidissement dans un mélange à — 15°C et le RNA a été préparé par un traitement au phénol (pH 6,0) selon la technique de K. S. Kirby [4] modifiée par G. P. Georgiev et V. L. Mant'eva [5]. Après précipitation par l'alcool, suivie de trois lavages, le RNA a été dissous dans un tampon acétate pH 5,0, 0,01 M contenant du ClNa 0,1 M, puis déposé à la surface d'une solution de saccharose présentant un gradient de concentration de 12,5 à 30 % et centrifugé dans le rotor Spinco SW 39 à 39 000 t/mn, pendant 14 h dans la centrifugeuse réfrigérée Spinco L.

Les résultats de nos essais sont présentés ci-contre (*fig.* 1 et 2). La plus grande partie du RNA se retrouve en un composé majeur qui sédimente comme le RNA ribosomique 20 S préparé à partir de ribosomes de foie et étudié dans les mêmes conditions. On identifie également des RNA 5 S et 30 S. Le RNA marqué à l'adénine-8-^{14}C, synthétisé au cours de cette brève incubation, se répartit en plusieurs fractions d'importance inégale dans les diverses zones du gradient. La partie la plus importante du RNA marqué par le ^{14}C se situe dans la région comprise entre les RNA 20 S

et 5 S, ce dernier présentant encore une activité spécifique élevée. En comparant le diagramme de sédimentation des RNA nucléaires des animaux témoins et des animaux ayant reçu de la nicotinamide, on constate que les trois fractions de RNA nouvellement synthétisé les plus lourdes (27 S, 22 S et 18 S) ne sont pas influencées par l'administration de nicotinamide. Au contraire, les fractions les plus légères (13 S et 8 S) et qui sont également les plus radioactives, accusent chez les animaux traités à la nicotinamide une réduction de l'activité spécifique de 37 % par rapport aux témoins.

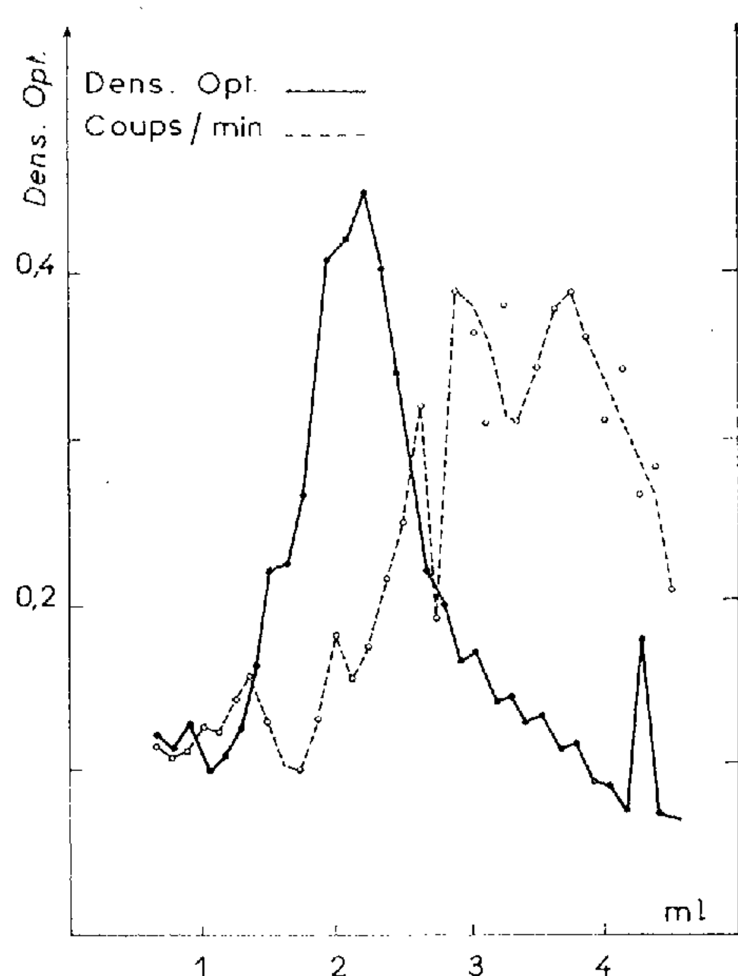


Fig. 1.

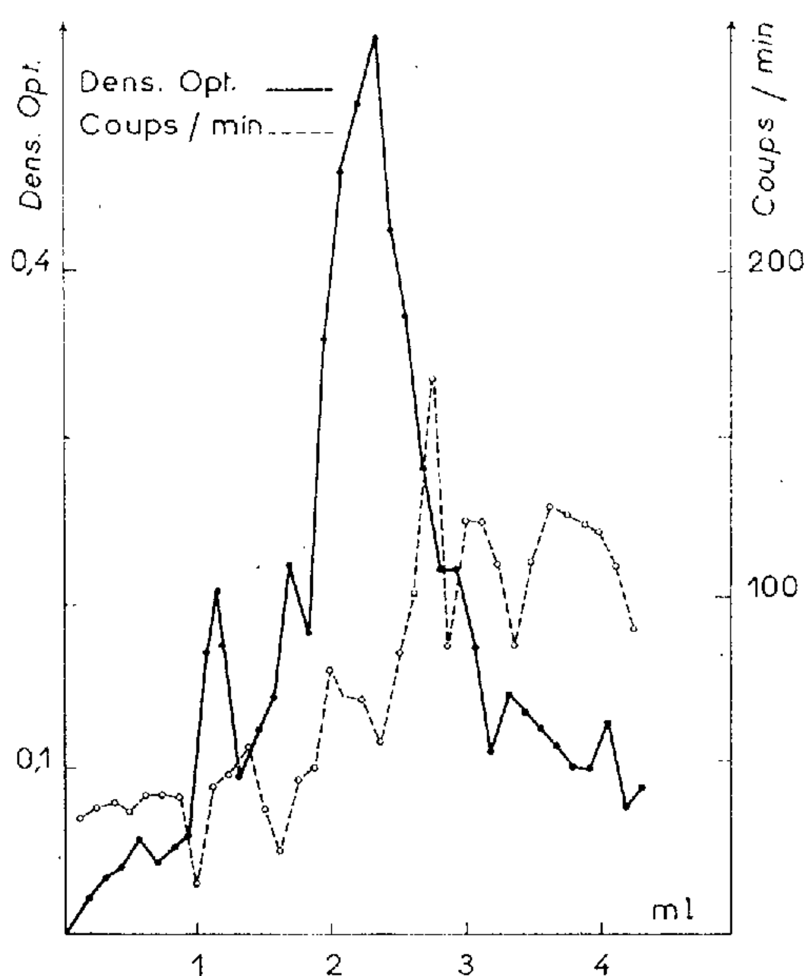


Fig. 2.

Fig. 1. — Sédimentation du RNA nucléaire rénal. Animaux normaux. Après l'ultracentrifugation le fond du tube a été percé et le contenu recueilli goutte à goutte. Pour chaque fraction, une goutte a servi pour la mesure de la densité optique et une goutte pour la mesure de la radioactivité dans un spectromètre à scintillation. La densité optique et la radioactivité sont représentées en fonction du volume écoulé.

Fig. 2. — Sédimentation du RNA nucléaire rénal. Animaux ayant reçu la nicotinamide. *Voir* légende de la figure 1.

La nature de la fraction de RNA de haute activité spécifique de la région 8 à 13 S reste à préciser. Il peut s'agir de RNA messager [(6) à (9)] d'autant plus qu'après injection *in vivo* de ^{32}P nous avons retrouvé, dans la même zone, un RNA particulièrement labile (10). Notons cependant que des expériences récentes [(11), (12)] attribuent au RNA messager des cellules bactériennes des poids moléculaires plus élevés de l'ordre de ceux des RNA ribosomiques. Notre procédé d'extraction du RNA ne nous met peut-être pas à l'abri de toute dégradation due aux nucléases quoique les mêmes diagrammes ont été obtenus en opérant en présence de bentonite. On relève d'ailleurs sur nos graphiques la présence de plusieurs fractions

de RNA labile dans la zone ribosomique comme dans celle des 8 et 13 S. Il faut également signaler que l'extraction phénolique classique du RNA laisse échapper un RNA labile des noyaux du thymus [13], résultats que nous avons confirmés pour les noyaux du rein. D'autre part, une fraction de RNA liée à l'acide désoxyribonucléique (DNA) dont le marquage est très précoce [13] n'est extraite que si l'on utilise le phénol au pH 8,3 ou le dodécylsulfate de sodium à 0,2 % associé au phénol à pH 6,0. L'analyse de cette fraction dans un gradient de saccharose nous a montré la présence d'un RNA qui sédimente avec le DNA. Le RNA du rein comme celui d'autres tissus contient, par conséquent, plusieurs fractions labiles.

La caractérisation des RNA de haute activité spécifique mis en évidence par l'ultracentrifugation et qui semblent atteints électivement par l'effet de la nicotinamide, est en cours. Notons, dès à présent, que des expériences préliminaires portant séparément sur les noyaux et le liquide d'incubation, nous ont indiqué qu'une fraction de RNA environ 10 fois plus radioactive que la masse des RNA nucléaires quitte le noyau durant les premières minutes d'incubation. Aussi dans les essais dont nous présentons les graphiques, avons-nous pris soin d'extraire à la fois le RNA des noyaux et du milieu d'incubation.

Quoi qu'il en soit en ce qui concerne la relation des biosynthèses RNA-NAD, nous avons déjà rapporté [1] que l'étude cinétique de l'action de la nicotinamide sur l'incorporation *in vivo* de ^{32}P dans le RNA suggère qu'un RNA labile est le premier atteint par l'effet de la synthèse accrue de NAD. Les expériences rapportées ici confirment ces observations.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) M. REVEL et P. MANDEL, *Cancer Research*, 1962 (sous presse).
(2) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1521.
(3) *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 402.
(4) *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 405.
(5) *Biochemistry*, 26, 1961, p. 143.
(6) F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
(7) F. GROS, H. H. HIATT, W. GILBERT, C. G. KURLAND, R. W. RISEBROUGH et J. D. WATSON, *Nature*, 190, 1961, p. 581.
(8) S. SPIEGELMANN, B. D. HALL et W. STORCK, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1135.
(9) F. GROS, W. GILBERT, H. H. HIATT, G. A. HARDI, P. F. SPAKE et J. D. WATSON, *Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology*, 26, 1961, p. 111.
(10) M. REVEL et P. MANDEL, non publié.
(11) M. TAKAI, N. KONDO, S. OSAWA, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 416.
(12) R. MONNIER, C. NAONO, D. HAYES, F. HAYES et F. GROS, *J. Mol. Biol.* (sous presse).
(13) A. SIBATANI, S. R. DE KLOET, V. G. ALLFREY et A. E. MIRSKY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 471.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variations de la mobilité électrophorétique des α_1-globulines du sérum de Rat avec différents tampons.* Note (*) de Mme **Maria Juana Escribano**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La mobilité en gélose des α_1-globulines du sérum de Rat normal diminue lorsqu'on augmente la force ionique et le pH du tampon d'électrophorèse, de sorte qu'on peut séparer l'albumine des α_1-globulines. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les tampons de pH 9 et molarité 0,05 dans le gel.

L'albumine et les α_1-globulines du sérum de Rat normal (S. R. N.) migrent ensemble à l'électrophorèse en gélose (E. G.) dans les conditions habituelles [(1), (2)].

Nous avons constaté qu'en variant les conditions de molarité et le pH des tampons, la mobilité de l'albumine reste inchangée alors que les α_1-globulines sont ralenties dans leur migration.

Nous avons fait une étude pour voir lequel des facteurs (nature du tampon, force ionique ou pH) était responsable de ce phénomène de ralentissement.

Nous avons employé les méthodes d'électrophorèse en gélose et d'immuno-électrophorèse d'après Grabar et Williams (3) (gélose à 1 %, 5 V/cm; durée : 4 h; plaques 13 × 18 cm; tampons de molarité et de pH différents).

Dans chaque cas, nous avons mélangé à parties égales un gel à 2 % dans l'eau déminéralisée avec les tampons suivants :

1.	Véronal sodique-acide chlorhydrique pH	8,2..........	0,05 M	(0,025 M dans le gel)
2.	» »	9,2..........	0,05	(0,025 »)
3.	» »	8,2..........	0,10	(0,05 »)
4.	» »	8,4..........	0,10	(0,05 »)
5.	» »	8,6..........	0,10	(0,05 »)
6.	» »	8,8..........	0,10	(0,05 »)
7.	» »	9,0..........	0,10	(0,05 »)
8.	» »	9,2..........	0,10	(0,05 »)
9.	Michaelis	9,0..........	0,10	(0,10 »)
10.	Carbonate-bicarbonate sodique	9,2..........	0,10	(0,05 »)
11.	Borate sodique	9,2..........	0,10	(0,05 »)
12.	»	9,2..........	0,20	(0,10 »)

Le tampon dans les bacs d'électrophorèse a été le même que dans le gel.

La figure 1 montre l'enregistrement photométrique (4) de l'E. G. du sérum de Rat normal dans le tampon n° 1. Avec le tampon n° 2, la forme du diagramme ne varie pas et bien que toutes les protéines soient portées vers le pôle négatif, leurs mobilités restent inchangées. Avec le tampon n° 3, le diagramme électrophorétique est le même qu'avec le tampon n° 1.

Si, tout en conservant la force ionique de 0,05, le pH est augmenté progressivement, la mobilité des α_1-globulines diminue. Pour le tampon n° 5, le ralentissement est suffisant pour qu'on enregistre deux pics l'un pour

l'albumine et l'autre pour les α_1-globulines bien qu'ils ne soient pas très différenciés. A pH 9,0 ces deux pics sont nets. La figure 2 montre les enregistrements des E. G. dans les tampons n°s 3, 5 et 7. Le tampon Michaelis donne les mêmes résultats que le tampon véronal. Dans le tampon carbonate, la séparation de l'albumine et des α_1-globulines est très nette (*fig.* 3), mais l'allure du diagramme varie également et les mobilités

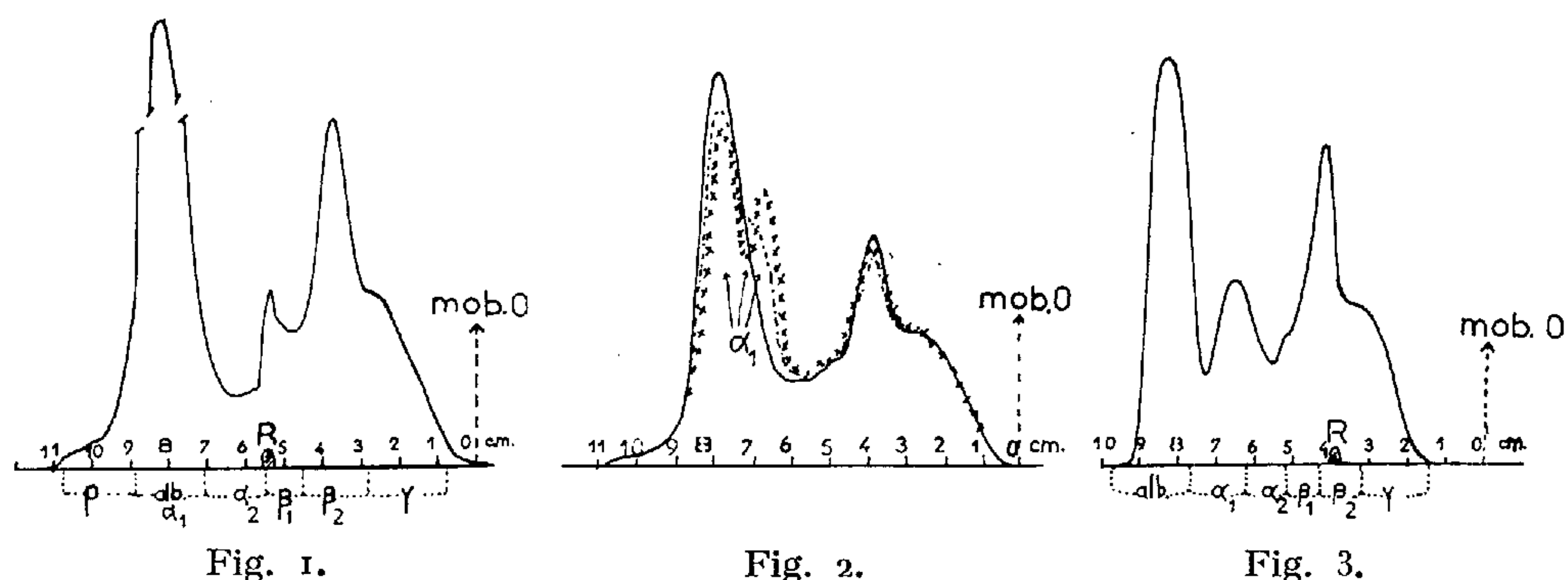


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Enregistrement de l'E. G. du S. R. N. dans le tampon n° 1.

Fig. 2.

———— Enregistrement de l'E. G. du S. R. N. dans le tampon n° 3.
— — — Enregistrement » » » n° 5.
× × × Enregistrement » » » n° 7.

Fig. 3. — Enregistrement de l'E. G. du S. R. N. dans le tampon n° 10.

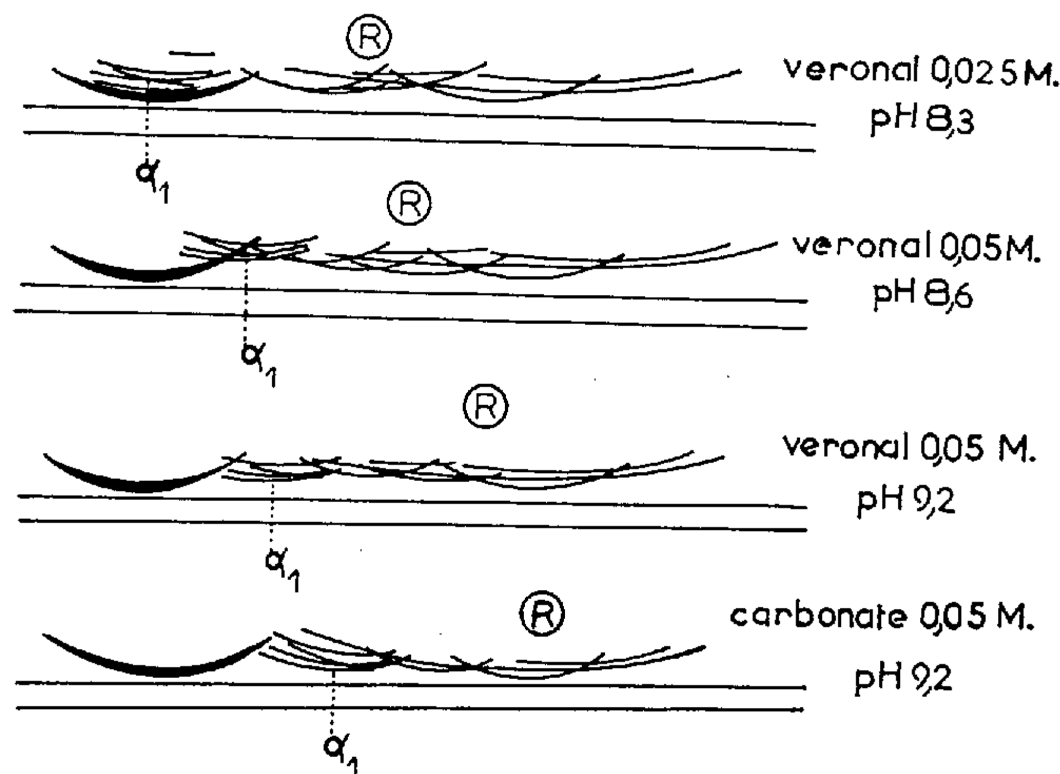


Fig. 4. — Schémas de l'A. I. E. du S. R. N. dans les tampons n°s 1, 5, 8 et 10.

des autres protéines sont modifiées. Cependant, pour des électrophorèses préparatives soit de l'albumine, soit des α_1-globulines, ce tampon donne de très bons résultats.

Avec le tampon borate, nous n'avons pas obtenu de résultats positifs dans le ralentissement des α_1-globulines. L'allure générale du diagramme reste celle qui est classique dans le tampon n° 1, même si l'on passe d'une molarité du tampon de 0,1 à 0,2 M. Ceci peut être dû au fait d'une combi-

naison entre le borate et la gélose, ce qui modifierait les conditions initiales du tampon. En effet, les mesures de conductivité montrent que la conductivité du borate 0,10 M qui est de l'ordre de $7,2.10^{-3}$ avant d'être mélangé avec la gélose, passe à $1,4.10^{-3}$ dans le gel.

Dans le tableau I, nous donnons les mobilités relatives (5) des protéines les plus importantes du S. R. N. par rapport à l'albumine qui est prise comme unité (2).

TABLEAU I.

Mobilités relatives moyennes de quelques protéines du sérum de Rat normal dans différents tampons.

Tampon n°	Albumine.	α_1-globuline.	β_2-globuline.	γ-globuline.
1	1	1	0,42	0,29
2	1	1	0,42	–
3	1	1	0,43	0,29
7	1	0,84	0,42	0,30
8	1	0,87	0,40	0,27
9	1	0,86	0,40	0,27
10	1	0,75	0,50	0,37

Enfin, l'analyse immuno-électrophorétique (*fig.* 4) montre dans chaque cas que l'albumine migre seule tandis que le groupe α_1-globulines migre toujours ensemble et les quatre α_1-globulines conservent toujours entre elles la même mobilité quel que soit le tampon utilisé.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) P. GRABAR et J. COURCON, *J. Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1993.
(2) M. J. ESCRIBANO et P. GRABAR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 206.
(3) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS Jr., *Bioch. Bioph. Acta*, 17, 1955, p. 67.
(4) J. URIEL, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 234.
(5) P. GRABAR, J. URIEL et J. COURCON, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 13.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE ET CYTOLOGIE. — *Isolement d'une fraction de noyaux cellulaires dont la pureté est contrôlée au microscope électronique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Zalta**, Mlles **Rosa Rozencwajg**, **Nina Carasso** et M. **Pierre Favard**, présentée par M. Pierre Lépine.

L'isolement d'une fraction de noyaux cellulaires que le microscope électronique montre exempts de toute contamination a été effectué par une méthode simple et rapide basée sur l'emploi d'agents tensioactifs. Les noyaux ainsi isolés conservent certaines capacités biosynthétiques.

Les études biochimiques et cytochimiques des noyaux cellulaires exigent dans de nombreux cas la préparation de fractions nucléaires exemptes de contaminations cytoplasmiques et qui soient le moins possible altérées. Or la plupart des préparations de noyaux isolés selon les méthodes classiques [(1), (2)] montrent, lorsqu'on les contrôle au microscope électronique, des contaminations cytoplasmiques importantes (fragments cytoplasmiques, membranes d'origine diverse) et même des cellules entières en plus ou moins grande proportion. Il est évident que l'existence de ces contaminations rend discutable la valeur de certains résultats obtenus dans ces conditions.

C'est pourquoi nous avons été amenés à mettre au point une nouvelle méthode d'isolement permettant d'obtenir une fraction nucléaire pratiquement exempte de contamination. Tout au long de la mise au point de cette méthode, des contrôles ont été effectués au microscope électronique et des améliorations successives ont pu ainsi être apportées en fonction des observations faites à l'échelle des ultrastructures.

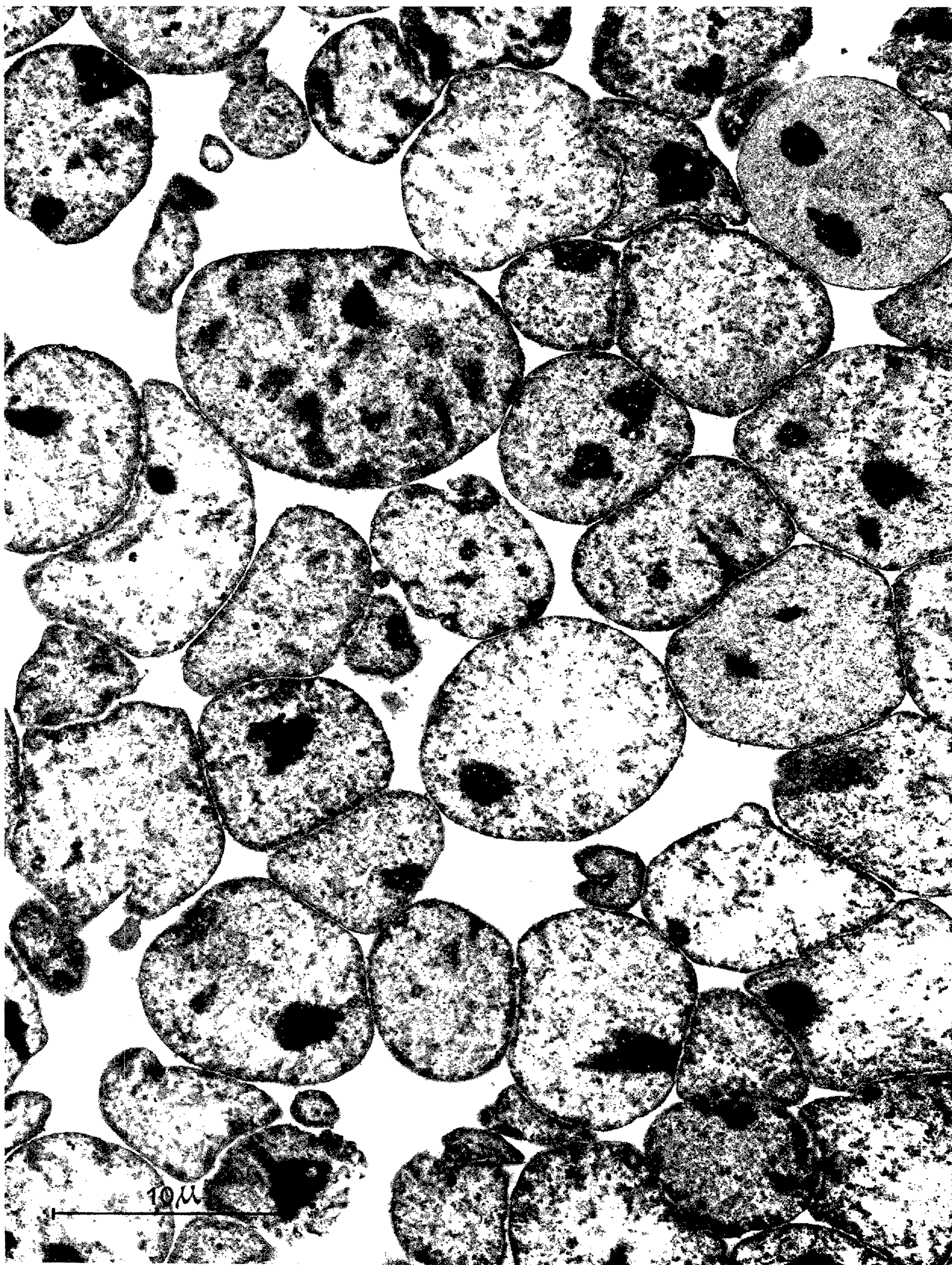
La méthode d'isolement des noyaux que nous proposons est basée sur l'emploi d'agents tensioactifs rendant fragile les membranes cellulaires et la dispersion du matériel cytoplasmique; il résulte en effet des observations de l'un de nous (Zalta, non publié) que les substances aryl-alkyl-phénol-polyoxyéthylénées dont le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène est petit et qui sont insolubles ou peu solubles dans l'eau présentent une grande affinité pour les membranes cellulaires qu'elles lysent ou rendent fragiles à un degré variant avec la longueur de la chaîne de polyoxyde d'éthylène. Ce sont ces propriétés que nous avons utilisées pour l'isolement des noyaux.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Coupe mince d'un culot de noyaux d'ascite; coloration à l'acide phosphotungstique. (G × 4 000).

PLANCHE I.



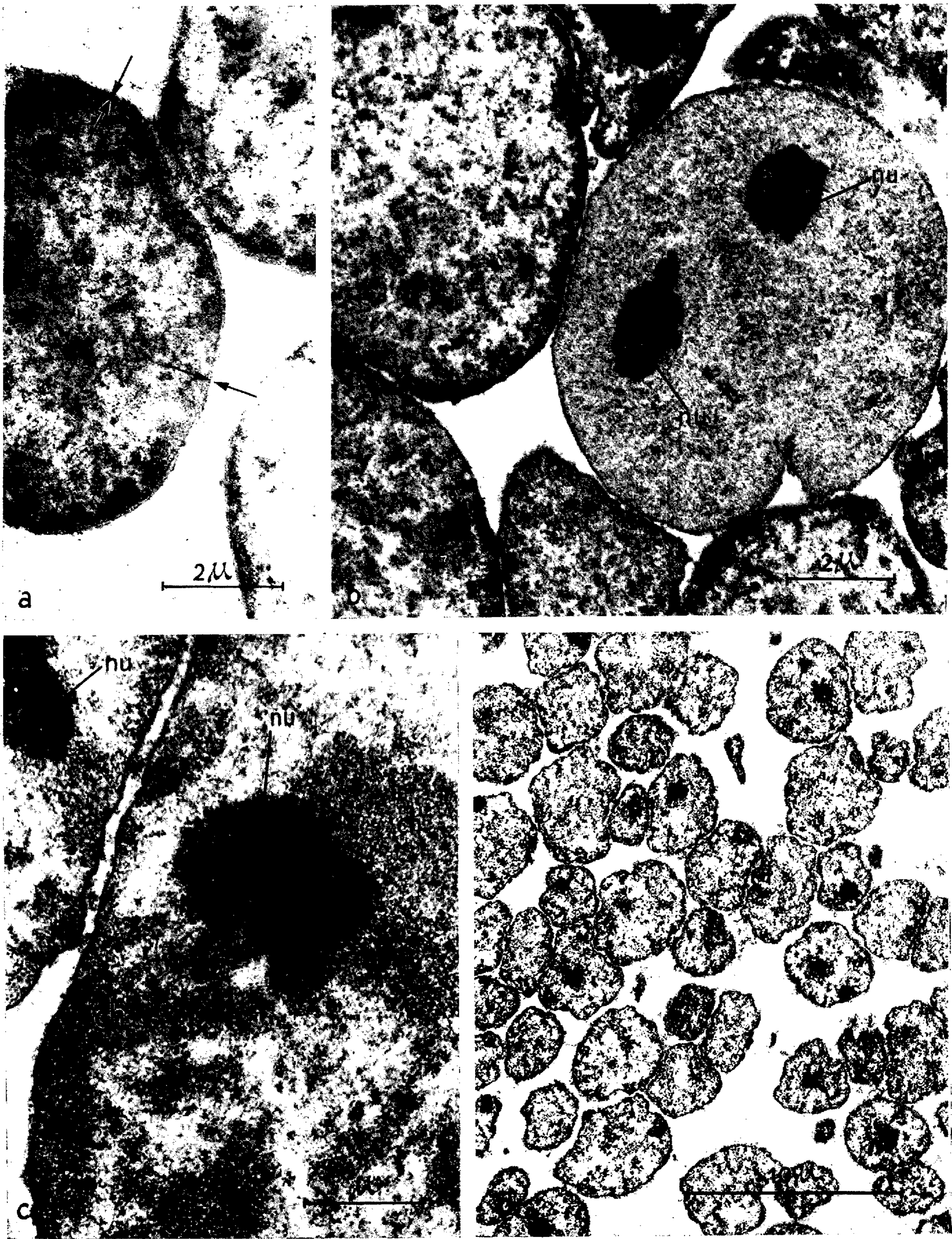

nu
nu
nu
nu
2μ
2μ
a
b
c

PLANCHE II.

Fig. *a*. — Noyaux isolés ayant conservé une membrane double (flèches); coloration à l'APT. (G × 11 000.)

Fig. *b*. — Noyaux isolés dont la membrane apparaît simple; *nu*, nucléoles; coloration à l'APT. (G × 10 000.)

Fig. *c*. — Plus fort grandissement d'une portion de noyau montrant les masses de chromatine *ch* et les nucléoles *nu*; coloration à l'acétate d'uranyle. (G × 22 000.)

Fig. *d*. — Coupe mince dans un culot de noyaux de foie; coloration à l'acétate d'uranyle. (G × 4 000.)

Méthode de préparation. — Les cellules d'ascite proviennent d'hépatomes de Zajdela et sont récoltées au 6e jour de leur croissance, puis lavées par suspension dans le milieu de Earle (1943) [3] sans bicarbonate, tamponné à pH 6,8 (milieu E). Elles sont centrifugées 3 à 4 mn à 300-400 g; la couche supérieure d'érythrocytes est éliminée par décantation. Les cellules sont finalement remises en suspension dans un volume V de milieu E de telle sorte qu'il y ait de 35 à 50.10^6 cellules/ml.

A la température du laboratoire, on ajoute un volume V/10 d'une émulsion à 1,5 % de nonyl-phénol-polyoxyéthylène à 6 mol d'oxyde d'éthylène (Cemulsol NPT 6, Bezou) [4] pour que la concentration finale soit de 0,15 %. On laisse en contact quelques secondes en agitant doucement et l'on centrifuge 4 mn à 400 g dans un tube de verre conique.

On lave les cellules et les noyaux déjà libérés par ce premier traitement en les remettant en suspension dans le milieu E. On centrifuge à nouveau et le culot est repris dans le volume V initial de milieu à 0°. On ajoute un volume V/10 d'une solution à 1,5 % de nonyl-phénol-polyoxyéthylène à 12 mol d'oxyde d'éthylène (cemulsol NPT 12) [4]. On homogénéise alors la suspension cellulaire à l'aide d'un appareil de Potter (tête de téflon et corps de cylindre de verre à surface lisse; piston tournant à 500 t/mn environ). On opère trois à quatre passes de 5 à 6 s en évitant la formation de mousse.

On dilue en ajoutant un volume égal d'un milieu E; on centrifuge 5 mn à 400 g, puis le culot est lavé comme précédemment décrit, et finalement remis en suspension dans le milieu E. L'homogénéisation et les dernières manipulations sont faites à 0°. La technique est appliquable en utilisant d'autres milieux que celui de Earle, tel qu'un milieu saccharose/magnésium par exemple. On peut isoler par cette méthode des cellules d'ascite d'Ehrlich ou de Krebs.

Contrôle au microscope électronique. — Après leur isolement, les noyaux sont centrifugés 3 ou 4 mn à 400 g; le milieu surnageant E est décanté et le culot est fixé 1 h dans un mélange à parties égales de tétroxyde d'osmium 2 % et de milieu E (pH 6,8), puis déshydraté par l'alcool éthylique et inclus dans l'araldite [5].

L'examen des coupes ultraminces au microscope électronique montre que le culot ainsi préparé ne comporte que des noyaux (*pl.* I); la seule

contamination consiste en la présence de quelques fibres de fibrine à striation périodique caractéristique. Il faut remarquer qu'on n'observe pas de cellules entières; celles-ci ont donc éclaté à 100 %.

A plus fort grossissement, les noyaux isolés apparaissent entourés d'une membrane nucléaire en général continue. Cette membrane est le plus souvent simple, seule la membrane interne de la membrane nucléaire ayant persisté (*pl.* II, *fig. b* et *c*); dans certains cas cependant la membrane nucléaire est double, l'espace périnucléaire étant plus ou moins dilaté (*pl.* II, *fig. a*).

Discussion. — La plupart des techniques d'isolement de noyaux sont longues et laborieuses; la méthode que nous venons de décrire permet d'obtenir rapidement et simplement une fraction « noyaux » dépourvue de contamination à l'échelle du microscope électronique; les noyaux ainsi isolés semblent dans un bon état de conservation, la membrane nucléaire étant attaquée à des degrés divers par les tensioactifs utilisés. La disparition des pores témoigne de remaniements certains. Les noyaux conservent, après leur isolement, la capacité d'incorporer des acides aminés (Rozencwajg et Zalta, non publié). Des noyaux de cellules d'ascite préparés par cette méthode semblent synthétiser in vitro le RNA infectieux d'un virus à acide ribonucléique (Huppert et Zalta, non publié).

Parmi les nombreux travaux concernant les noyaux isolés, peu d'observations rendent compte d'un état de pureté aussi poussé que celui que nous avons obtenu ici. Chauveau et coll. (1957) (6) ont isolé une fraction « noyaux » que le microscope électronique a montré être de grande pureté, mais d'une part leur technique s'applique difficilement aux cellules libres (comme les cellules d'ascite) et d'autre part les noyaux ainsi isolés n'incorporent plus les acides aminés. Sans doute les variations importantes de la tonicité du milieu d'isolement au cours de la préparation sont-elles responsables de ce phénomène (saccharose 2,2 M).

Notons que d'autres tensioactifs ont été essayés sur des cellules d'ascite (7,8), mais n'ont pas permis d'obtenir un éclatement général des cellules ni des fractions nucléaires pures.

Notre technique peut également être appliquée avec succès à des tissus compacts comme le foie (*pl.* II, *fig. d*).

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) D. B. Roodyn, *Intern. Rev. Cytol.*, 8, 1951, p. 279-344.
(2) E. D. Hudack et N. Baker, *Exp. Cell. Res.*, 22, 1961, p. 327-337.
(3) W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 4, 1943, p. 165.
(4) Société des Produits chimiques de Synthèse, Bezons, Seine-et-Oise.
(5) A. M. Glauert et R. H. Glauert, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 191-194.
(6) J. Chauveau, Y. Moulé et C. Rouiller, *Bull. Soc. chim. biol.*, 39, 1957, p. 1521-1533.
(7) C. G. Palmer, M. E. Hodes et A. K. Warren, *Exp. Cell. Res.*, 24, 1961, p. 429-439.
(8) M. E. Hodes, C. G. Palmer et D. Livengood, *Exp. Cell. Res.*, 24, 1961, p. 298-310.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry, Seine et École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines, Institut de Biologie Physicochimique, Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Efflux du calcium 45 de l'iléon isolé de Cobaye.* Note (*) de MM. **Guillaume Valette**, **Yves Cohen** et **Claude Carron**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'efflux de ^{45}Ca de l'iléon isolé de Cobaye dépend de la température et de l'aération. Il est identique en l'absence ou en présence de calcium dans le bain, mais dans ce dernier cas, il serait accompagné par une entrée de l'isotope 40. Il serait la somme d'une diffusion physique et d'un processus biologique.

Les contractions histaminiques de l'iléon et de l'utérus isolés de Cobaye sont inhibées lorsque le milieu de survie est privé de calcium ([1]). Cette inhibition pourrait avoir pour origine une modification dans le mouvement des ions et particulièrement du calcium entre l'organe et le milieu. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de plusieurs facteurs, dont la concentration calcique, sur le transfert du calcium marqué par l'isotope 45, de l'iléon isolé de Cobaye vers le liquide de Tyrode.

Mode opératoire. — Dix cobayes mâles de 250 ± 20 g à jeun depuis 12 h reçoivent, 5 h avant l'essai, 20 μC de $^{45}CaCl_2$ par voie intrapéritonéale. Après ce délai nécessaire pour que se réalise l'équilibre entre le traceur et les diverses fractions calciques de l'organisme ([2]), l'iléon est prélevé, plongé dans un liquide de Tyrode sans calcium et divisé en huit fragments de 0,4 g environ qui sont liés aux deux extrémités. Ceux-ci sont introduits 30 mn après le sacrifice de l'animal dans des tubes à essai contenant 10 ml de l'une des solutions physiologiques suivantes : A, Tyrode normal, et B, Tyrode sans calcium ([3]). Les fragments d'iléon sont plongés dans ces milieux à 37°C, avec ou sans aération, ou à 0°C sans aération. Toutes les 30 mn, les bains sont renouvelés. A la fin de l'expérience, l'intestin de chaque tube est recueilli, essoré sur papier filtre, pesé puis minéralisé par le mélange nitroperchlorique. La radioactivité des échantillons et des bains est mesurée après isolement du calcium sous forme d'oxalate.

TABLEAU I.

Pourcentage de ^{45}Ca *élué de l'iléon isolé de Cobaye* in vitro *en fonction du temps.*

Temps (mn).	37°C aéré (10 expériences).		37°C non aéré (10 expériences).		0°C non aéré (8 expériences).	
	0,9 mM Ca/l.	0 mM Ca/l.	0,9 mM Ca/l.	0 mM Ca/l.	0,9 mM Ca/l.	0 mM Ca/l.
30........	33,81 ± 5,32	30,52 ± 4,44	28,72 ± 2,88	27,37 ± 3,73	9,85 ± 1,88	5,28 ± 3,18
60........	44,44 ± 7,45	40,29 ± 5,51	36,87 ± 2,67	34,23 ± 4,22	15,94 ± 2,33	7,92 ± 4,70
90........	49,88 ± 7,05	45,36 ± 6,15	40,83 ± 2,58	37,60 ± 4,20	20,45 ± 2,62	9,62 ± 5,68
120........	53,22 ± 7,15	48,30 ± 6,37	43,54 ± 2,78	40,19 ± 3,80	24,28 ± 2,79	11,25 ± 6,26
150........	55,46 ± 7,20	50,35 ± 6,51	45,40 ± 3,06	42,13 ± 4,12	27,76 ± 2,99	12,39 ± 6,87

Résultats. — Les résultats sont exprimés par le rapport de la radioactivité éluée à la radioactivité initiale présente dans l'intestin. Le tableau I réunit les valeurs obtenues en fonction du temps selon diverses conditions expérimentales. Ces nombres sont accompagnés de leur écart-type $\sigma = \sqrt{d^2/n - 1}$.

En fin d'expérience, et à 37°C avec aération, l'efflux dans les milieux A et B est voisin de 53 %. La légère différence observée entre ces deux efflux n'est pas significative, ainsi que le montre le calcul du coefficient de Student : $t = 1,58$. Si le milieu n'est pas aéré, l'élution est inférieure et atteint environ 44 %, mais là encore la différence des efflux dans les milieux A et B n'est pas significative ($t = 1,91$). L'écart entre les nombres

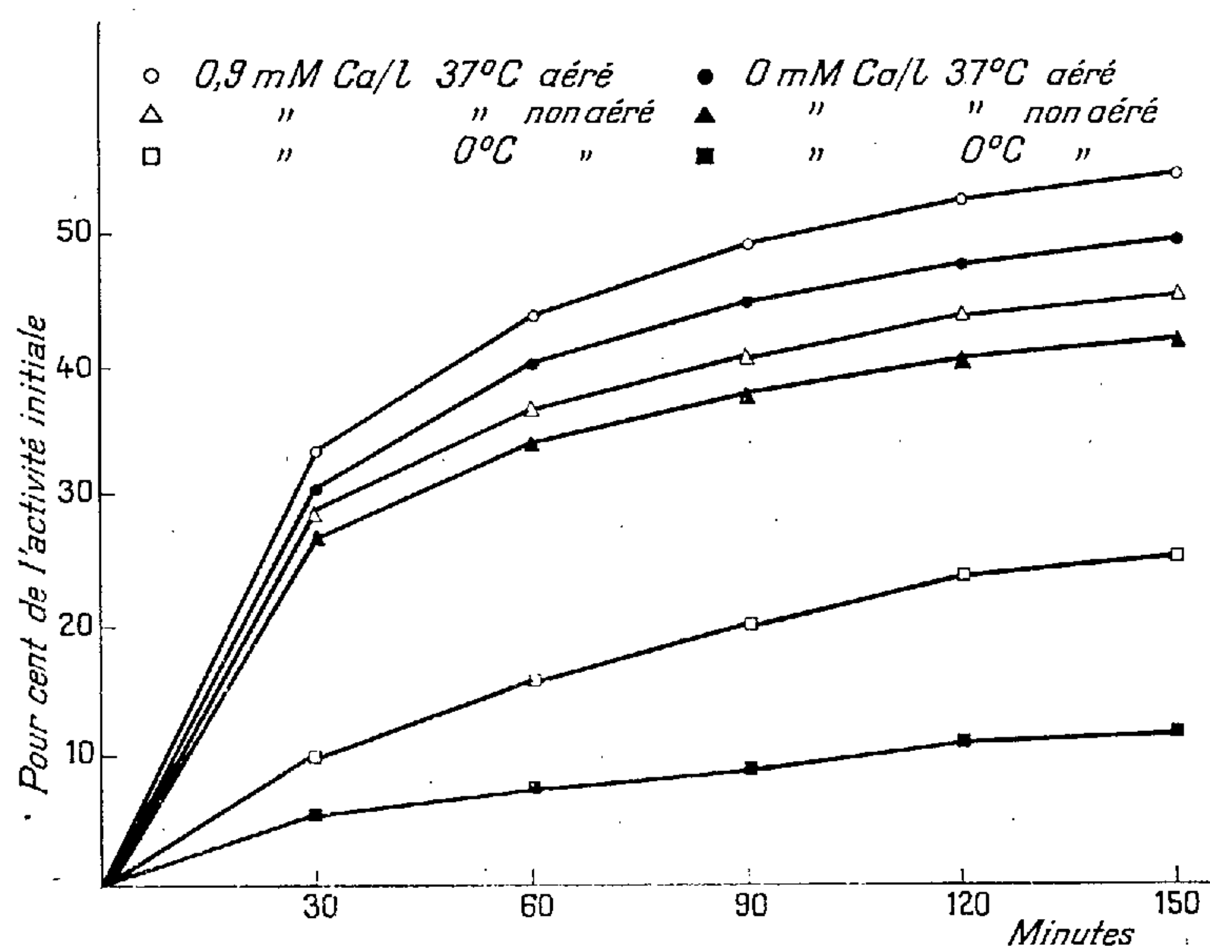


Fig. 1 : Élution du ⁴⁵Ca de l'iléon isolé de Cobaye, exprimée en pour-cent de l'activité initiale dans l'intestin en fonction du temps et dans diverses conditions expérimentales.

relatifs aux milieux aérés ou non est significatif (probabilité à 0,01, $t = 3,85$ pour le milieu A et $t = 3,20$ pour le milieu B) et montre que l'aération accroît l'élution dans une proportion de 21 % environ.

A 0°C, dans le milieu A, l'efflux n'est que de 34 % de ce qu'il est à 37°C après 30 mn et de 61 % après 2 h 30 mn. Ces nombres tombent respectivement à 19 et 30 % dans le milieu B. La différence entre les élutions mesurées à 0°C dans les milieux A et B est significative avec une probabilité inférieure à 0,01 ($t = 4,74$).

La figure 1 montre la cinétique de l'élution en fonction du temps dans les différentes conditions expérimentales.

Discussion. — Nous avons attendu 5 h entre l'administration du ^{45}Ca et le sacrifice des cobayes parce qu'il est admis que les échanges entre le calcium de l'intestin et l'isotope injecté sont réalisés en 4 h environ, tout au moins chez le Rat [2].

Le calcium dont nous avons mesuré le taux d'élution dans les liquides de survie, grâce à la présence du radiotraceur, correspond bien au calcium constitutif de l'intestin, marqué *in vivo*. En effet, Cosmos et Harris ([4]) ont critiqué la méthode de marquage *in vitro* par immersion des organes isolés dans des solutions physiologiques additionnées de ^{45}Ca [([5]), ([6]), ([7]), ([8])], cette immersion entraînant une augmentation du taux de calcium tissulaire.

L'efflux de ^{45}Ca de l'iléon isolé de Cobaye dépend de la température, de l'aération et secondairement de la teneur en calcium du milieu de survie. La quantité de traceur passée dans le bain en 2 h 30 mn est plus élevée à 37 qu'à 0°C dans les mêmes conditions d'aération. A 0°C interviendrait un simple phénomène de diffusion physique auquel s'ajouterait un échange isotopique entre les éléments 40 et 45 dans le milieu calcique. Alors qu'à 0°C il existe une différence entre les résultats suivant que le liquide de Tyrode contient ou non du calcium, à 37°C dans un milieu aéré, il n'est pas possible de mettre en évidence une disparité en fonction de la teneur en calcium. Les phénomènes purement physiques seraient masqués par un processus biologique de fuite du ^{45}Ca dont l'intensité paraît indépendante de la teneur en calcium du milieu, dans la mesure où les variations observées ne sont pas significativement différentes.

Par contre, il semble que dans le liquide de Tyrode normal la sortie du calcium hors de l'iléon soit compensée par une entrée de cet élément, tandis que dans le liquide de Tyrode sans calcium cet efflux constitue une perte calcique non compensée. En effet, en fin d'expérience, la teneur en calcium des fragments plongés dans le liquide de Tyrode normal est supérieure à celle des témoins, tandis que la teneur des fragments placés dans le liquide privé de calcium est réduite de moitié par rapport aux témoins. La mesure de l'activité spécifique du calcium des échantillons confirme ce phénomène.

Conclusion. — L'iléon de Cobaye placé dans un milieu de survie aéré à 37°C présente un efflux de calcium constitutif d'intensité identique en présence ou en l'absence de calcium dans le bain. Cet efflux est réduit par suppression de l'aération et beaucoup plus encore par l'abaissement de la température. Il représente une perte de calcium dans le milieu calciprive, mais il est compensé par une entrée du même élément dans le liquide de Tyrode normal.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) G. Valette, Y. Cohen et H. Huidobro, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 409.
(2) J.-C. Stoclet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1934.
(3) G. Valette et C. Carron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4524.
(4) E. Cosmos et E. J. Harris, *J. Gen. Physiol.*, 44, 1961, p. 1121.
(5) E. J. Harris, *Biochim. Biophys. Acta*, 23, 1957, p. 80.
(6) A. M. Shanes et C. P. Bianchi, *J. Gen. Physiol.*, 43, 1960, p. 481.
(7) W. C. Holland et A. Sekul, *J. Pharmacol.*, 133, 1961, p. 288.
(8) K. Koketsu et S. Miyamoto, *Nature*, 189, 1961, p. 403.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris, C. E. A. et C. N. R. S.*)

VIROLOGIE. — *Sur le comportement des suspensions de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque jaune du Navet. Étude par diffusion de la lumière.* Note (*) de MM. **Claude Strazielle**, **Paul Horn** et **Léon Hirth**, présentée par M. Roger Gautheret.

Mis en suspension dans du versène, l'acide ribonucléique (RNA) du virus de la mosaïque jaune du Navet (V. M. J. N.) subit une fragmentation immédiate. Les suspensions obtenues peuvent évoluer ensuite lentement pour donner des fragments d'une masse moléculaire moyenne relativement élevée. Cette fragmentation semble due à la propriété du versène de complexer les ions lourds de la solution, notamment le magnésium.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que la constante de sédimentation (S_{20}) du RNA infectieux extrait du virus de la mosaïque jaune du Navet (V. M. J. N.) variait d'une façon sensible quand le tampon phosphate était remplacé par un tampon versène de molarité correspondante. Toutefois, le phénomène observé ne donnait pas d'indications précises sur les variations éventuelles de masse subies par les molécules de RNA et ne concernait que l'action immédiate du versène. C'est pourquoi l'étude, par diffusion de la lumière, de l'influence du versène sur le comportement des suspensions de RNA du V.M.J.N. a été entreprise. L'évolution au cours du temps de certaines suspensions a été par ailleurs suivie.

Matériel et méthodes. — Les suspensions du RNA de V.M.J.N. sont préparées comme il a été indiqué dans une Note précédente [1]. Une préparation dans du tampon phosphate 0,01 M par exemple, est partagée en trois fractions qui sont précipitées chacune par l'alcool acétate, et remises en suspension, l'une dans du tampon phosphate et les deux autres dans du versène. La suspension dans le tampon phosphate sert de contrôle; le comportement de l'une des suspensions dans le versène sera suivi par diffusion de la lumière tandis que l'autre est précipitée par l'alcool, remise en suspension dans du $MgSO_4$ 0,01 M et dialysée 24 h contre la même solution.

Sur chacune de ces suspensions des contrôles de pouvoir pathogène sont effectués.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus pour six préparations après 2 h de contact avec le versène.

Tableau I.

	Force ionique.	$M_w.10^{-6}$ (*).	$(\overline{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ (**).
P_1	0,001	1,05	2 000
P_2	0,01	1,09	1 490
P_3	0,01	1,35	1 520
P_4	0,01	1,07	1 140
P_5	0,01	1,1	1 270
P_6	0,01	0,87	–

(*) M_w, masse moléculaire;

(**) $\overline{R}^2$, écart quadratique moyen.

Au départ, dans le tampon phosphate, ces préparations étaient caractérisées par une constante de sédimentation comprise entre 20,5 et 22,5 et une masse moyenne de $1,8.10^6$.

On observe donc une chute de la masse moléculaire qui, bien que donnant lieu à quelques variations, correspond à des valeurs généralement reproductibles.

Par ailleurs, la valeur relativement élevée de l'écart quadratique moyen $(\overline{R}^2)$ trouvée pour P_1 est en relation avec la force ionique faible de la suspension (0,001 M).

Pour les trois dernières préparations les variations de la masse moléculaire du RNA ont été suivies en fonction du temps : les suspensions du RNA étant maintenues à +4°. Les résultats sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

P_4.	t (h)	2	5	18	48	65	85
	$M_w.10^{-6}$	1,07	0,92	0,74	0,65	-	0,58
	$(\overline{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ (Å)	1140	970	850	780	-	680
	S_{20}	12,6	-	10,5	-	5,9	-
P_5.	t (h)	2	18	42	49	72	138
	$M_w.10^{-6}$	1,10	1,10	1,13	-	1,15	1,13
	$(\overline{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ (Å)	1360	1230	1260	-	1300	1285
	S_{20}	-	13,5	-	13,6	-	-
P_6.	t (h)	2	5	18	48	135	-
	$M_w.10^{-6}$	0,87	0,74	0,64	0,39	0,33	-

On remarque que le RNA, après avoir subi dans les deux premières heures une importante chute de masse moléculaire n'évolue plus que lentement, du moins dans deux cas, où la masse moléculaire moyenne des particules en suspension tend respectivement vers 500 000 et 300 000. Dans tous les cas la masse moléculaire du RNA en suspension dans le phosphate $(1,8.10^6)$ n'a subi aucune variation.

La présence de versène provoque donc une fragmentation de la molécule de RNA qui semble aboutir à l'obtention de fragments ayant une masse relativement importante.

De plus, dans le versène, le rapport $M_w/(\overline{R}^2)^{1/2}$ devient plus faible (il passe de 1,13-1,30 dans le phosphate à 0,83-0,92 dans le versène) indiquant un changement de configuration : la molécule devient plus lâche.

Le tableau III montre qu'en présence de magnésium la masse des particules de RNA de V. M. J. N., préalablement mises en présence de versène, tend à augmenter.

TABLEAU III.

	P_1.	P_4.	P_5.	P_6.
$M_w.10^{-6}$	1,4	1,75	1,41	1,08
ρ (Å)	180	180	210	270

Il est à noter que dans le cas du RNA du V. M. T. l'agrégation des molécules, en présence de Mg a dans un cas, abouti à une masse moyenne de 5.10^6.

Aussi bien dans le cas du RNA du V. M. T. que dans celui du T. Y. M. V. le rayon de giration $(\overline{R}^2)$ diminue considérablement.

Conclusions. — Les résultats exposés dans cette Note et dans la précédente attirent l'attention sur les points suivants :

1° La molécule de RNA du V. M. J. N. a la configuration générale d'un RNA à un seul brin plus ou moins replié sur lui-même et dont les régions en contact peuvent contracter entre elles des liaisons hydrogène. Les variations de la densité optique en fonction de la température ainsi que l'action de l'urée nous l'ont confirmé.

2° Si les ions lourds présents dans les suspensions forment des complexes avec le versène, on observe une fragmentation immédiate des molécules de RNA du V. M. J. N. : ce phénomène n'a jamais été observé avec le RNA du T. M. V.

3° Après leur fragmentation initiale la masse des molécules de RNA peut évoluer ensuite lentement vers une limite qu'il n'est pas encore possible de préciser, mais qui reste certainement assez élevée.

Les faits exposés montrent que le RNA d'un virus à symétrie cubique comme celui du V. M. J. N. a, en solution, un comportement différent de celui d'un virus à symétrie hélicoïdale comme le V. M. T. Il est possible que le RNA du V. M. J. N. soit constitué de sous-unités reliées entre elles par des ions lourds (Mg par exemple). Toutefois, on ne peut exclure l'existence, dans les suspensions, d'une enzyme résiduelle qui serait activée par l'élimination des ions lourds et dont le comportement semble assez particulier.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 212.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules*
et *Département des Applications biologiques*
du Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg.)

VIROLOGIE. — *Induction, par trypsination, de la production de virus infectieux par les cellules KB porteuses d'une infection chronique latente par* Myxovirus parainfluenzæ I (*virus Sendaï*). Note (*) de MM. **Gérard Demont**, **André Berkaloff** et **Louis Colobert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réaction des cellules KB à l'infection par le virus Sendaï entretenu sur l'embryon de Poulet présente trois modalités commandées par l'importance de l'inoculum.

Lorsque l'inoculum est minimal, un état d'infection chronique latente peut s'établir; aucune réaction cytopathogène ne se manifeste alors, et les cellules sont indéfiniment repiquables en subcultures. Cependant deux trypsinations à intervalle rapproché provoquent une réaction cytopathogène intense et caractéristique, accompagnée d'une production massive de virus complet infectieux pour l'embryon de Poulet.

Un inoculum plus important provoque l'apparition d'antigènes viraux dans les cellules mais sans production de virus infectieux (cycle incomplet). Ceci s'accompagne de lésions dégénératives aboutissant à la nécrose des cellules.

Un inoculum massif provoque la formation de syncytiums dans lesquels des lésions dégénératives se développent mais sans formation d'antigènes viraux ni de virus.

L'entrée en jeu d'un mécanisme cellulaire antagoniste de la biosynthèse virale permet d'interpréter ces modalités réactionnelles.

L'inoculation des cellules KB à l'aide d'une souche de virus Sendaï entretenue sur embryon de Poulet, provoque trois modalités réactionnelles selon la valeur de l'inoculum.

Si celui-ci est de l'ordre de 1 à 10 DI_{50} par cellule [1], toutes les cellules deviennent capables d'hémadsorber et présentent une réaction cytopathogène caractérisée par des réactions cellulaires de type dégénératif et par l'apparition dans le cytoplasme d'antigènes viraux décelables par l'usage des anticorps marqués à la fluorescéine suivant la méthode de Coons mais sans formation en quantité notable, de particules virales complètes infectieuses.

Lorsque l'inoculum est 10 fois plus important, on observe non seulement l'apparition de la propriété d'hémadsorber, mais la formation de syncytiums de grande taille évoluant vers la dégénérescence, sans apparition d'antigènes viraux nettement décelables dans le cytoplasme ni production de virus.

Si l'inoculum est suffisamment faible, de l'ordre de 0,01 DI_{50} par cellule, aucune réaction cytopathogène n'est décelable si ce n'est l'apparition de la propriété d'hémadsorber pour un nombre élevé de cellules et exceptionnellement la production d'antigènes viraux. On note, d'autre part, la production de virus infectieux pour l'embryon de Poulet mais en quantité très faible, de l'ordre de 1 DI_{50} pour 20 cellules. Les cellules survivent et se prêtent à des repiquages successifs permettant un entretien indéfini en subcultures; il subsiste cependant une infection chronique latente qui

se manifeste par la persistance prolongée de la propriété d'hémadsorber, par la production permanente d'une très faible quantité de virus infectieux pour l'embryon de Poulet et par la possibilité d'induire éventuellement par un traitement convenable par la trypsine la production d'une quantité massive de virus infectieux pour l'embryon de Poulet.

Ainsi, une deuxième trypsination pratiquée 24 h après la première déclenche une réaction cytopathogène rapide avec formation d'antigènes viraux cytoplasmiques et, en 16 h, production de l'ordre de 400 DI_{50} par cellule, de virus infectieux pour l'embryon de Poulet, demeurant presque exclusivement intracellulaire. Ces phénomènes atteignent une intensité maximale quand la première trypsination est pratiquée 5 jours après l'inoculation.

Si la deuxième trypsination est pratiquée 48 h seulement après la première, on observe les mêmes manifestations mais retardées (3 à 4 jours). Si l'intervalle est de 3 jours, celles-ci ne se reproduisent que vers le 4e jour et de manière moins intense. Lorsque l'intervalle est égal ou supérieur à 5 jours, les manifestations s'estompent et l'on ne décèle plus que la propriété d'hémadsorber.

On peut interpréter les modalités réactionnelles des cellules KB à l'infection par le virus Sendaï, comme l'expression d'un antagonisme entre le processus de synthèse du virus et un processus de répression de cette synthèse. Lorsque l'inoculum est minimal, il s'instaurerait un état d'équilibre dynamique entre les deux processus aboutissant à la constitution de l'état d'infection chronique latente. Cet équilibre paraît plus fragile chez les cellules jeunes en voie de croissance que dans les cellules vieillies (plus de 5 jours). Au contraire de ce qui se passe pour les premières, le traitement de ces dernières par la trypsine ne suffit pas à provoquer un déséquilibre brutal en faveur de la synthèse virale; d'où l'importance de deux trypsinations à intervalle rapproché, la première, permettant un repiquage, a pour effet de placer les cellules dans les conditions physiologiques qui permettront l'induction d'une production virale massive par l'effet d'un nouveau traitement par la trypsine, peut-être à la faveur de la multiplication cellulaire.

Lorsque l'inoculum est plus important, une course de vitesse s'établirait entre la synthèse du virus et la mise en jeu du processus de répression de cette synthèse. Dans ces conditions, le cycle viral ne peut s'achever quoique la production de matériaux constitutifs du virus ait lieu, et c'est à l'intensité de la réaction de défense cellulaire qu'il semble falloir imputer les lésions de dégénérescence aboutissant à la nécrose.

Lorsque l'inoculum est massif, la production d'antigènes viraux est pratiquement totalement inhibée mais la mobilisation intensive des potentialités métaboliques au profit de la répression de la synthèse du virus,

semble encore ici la cause de la dégénérescence cellulaire. Il est possible que la formation de syncytiums soit en relation directe avec le processus de répression de la synthèse du virus.

(*) Séance du 25 juin 1962.

([1]) Il s'agit du titre obtenu sur embryon de Poulet. On peut admettre en fonction de ce que l'on sait pour d'autres *Myxovirus*, qu'une DI_{50} pour l'embryon de poulet représente environ 100 particules virales.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Microbiologie, Lyon.*)

VIROLOGIE. — *Adaptation de virus de la peste équine à la culture des cellules.* Note (*) de MM. **Hossein Mirchamsy** et **Hossein Taslimi**, présentée par M. Pierre Lépine.

Un virus de la peste équine isolé par passage intracérébral sur souriceaux au cours de l'épizootie récente du Proche-Orient est adapté à la culture sur cellules rénales de Hamster. Le passage *in vitro* du virus augmente son neurotropisme.

La complexité, en raison de la multiplicité des types et des sous-types, de la préparation du vaccin contre la peste équine par inoculation du virus neurotrope dans le cerveau des souris blanches ([2]) nous a incités à tenter l'adaptation du virus en culture de tissu. Dans ce travail, une souche de virus isolée au cours de l'épizootie récente de peste équine en Iran ([3]), a été adaptée à des explants de rein de Hamster.

Matériel et méthode. — Le virus a été isolé par passage intracérébral dans le cerveau de souriceaux du sang d'un cheval mort de la peste : quatre passages ont été ainsi effectués.

La culture cellulaire s'obtient par la trypsination à froid des reins de Hamster pendant 16 h suivie de deux lavages avec un soluté isotonique. Les cellules sont suspendues dans le milieu de culture à 20 % de sérum de veau inactivé, et distribuées dans des tubes de Leighton à raison de 1 ml contenant 3.10^5 cellules. Une culture de 6 jours à 37°C est utilisée. Les cellules sont infectées au premier passage avec 0,1 ml d'une suspension de 5 % de cerveau infecté, représentant $3,8.10^6$ DI_{50} de virus. Aux passages suivants, 0,1 ml de liquide non dilué des cultures précédentes est utilisé comme semence. Après une incubation de 30 mn à 37°C, on ajoute 0,9 ml du milieu d'entretien. Ce milieu, à base d'hydrolysat de lactalbumine, contient 10 % de sérum de cheval normal dépourvu d'anticorps neutralisants de la peste équine.

Résultats. — L'effet cytopathogène de ce virus se manifeste d'abord par des plages plus ou moins étendues de nécrose. Cet effet peut être observé dès le 2e jour. La dégénérescence de la couche cellulaire est complète après 4 jours de culture. On récolte à la fin du 4e jour le liquide de ces cultures qu'on conserve à — 50°C dans des ampoules scellées. Il a été fait 10 passages successifs du virus ainsi isolé en utilisant, comme inoculum, 0,1 ml du liquide non dilué du prélèvement antérieur.

La virulence de virus cultivé *in vitro* semble être augmentée; en effet, la période écoulée entre l'inoculation intracérébrale de virus et la mort des souris blanches diminue considérablement après cinq passages. Cette durée est en moyenne 8 jours pour le virus original : elle tombe à 4 jours après cinq passages de culture cellulaire.

Discussion. — D'après Alexander ([1]) l'indication du neurotropisme du virus passé en série est donnée par la diminution du temps écoulé entre l'inoculation et la mort des souris. Cet auteur a montré qu'une souche récemment isolée qui tue la souris en 16 jours, peut tuer cet animal en 3 à 4 jours après une centaine de passages intracérébraux.

La souche iranienne de la peste équine adaptée à la culture des cellules de rein de Hamster, a acquis, après un nombre restreint de passages *in vitro*, une virulence remarquable pour la souris blanche. Ce phénomène nous permet de prévoir une adaptation rapide du virus de la peste équine à la culture des cellules avec un neurotropisme assez poussé. Ces deux qualités pourront simplifier la fabrication du vaccin contre ce fléau animal.

Conclusion. — Une souche de la peste équine récemment isolée en Iran est adaptée à la culture des cellules rénales de Hamster avec production d'effet cytopathogène caractéristique. Les premiers passages semblent augmenter le neurotropisme de cette souche qui tue la souris en 4 jours au lieu de 8 pour le virus original.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) R. A. ALEXANDER, *Onderstepoort J.*, 4, 1935, p. 291-322.

([2]) B. M. MC INTOSH, *Onderstepoort J.*, 27, 1958, p. 465-538.

([3]) A. RAFYI, *Off. Intern. Épiz.*, 29, 1961, R. N. 587.

(*Institut d'État Razi*, B. P. n° 656, *Téhéran, Iran.*)

CANCÉROLOGIE. — *Esquisse d'une pathogénie d'ensemble des tumeurs humaines.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse mathématique des statistiques de mortalité révèle qu'à l'*échelle de la population* il n'y a rien de plus *ordonné*, de plus *coordonné*, de plus *cohérent* que les 150 tumeurs qui font de ce qu'on appelle « le cancer » quelque chose comme un *vaste tératome malin*, dont les constituants tissulaires sont dispersés au niveau des individus sous forme de néoplasies *uniques*, et dont il se trouve que ni le comportement clinique, ni la structure histologique et, partant, ni la notion de causalité d'aucune d'entre elles ne sauraient être intelligibles hors du contexte que lui fournissent toutes les autres.

A. De tous les phénomènes qui caractérisent une espèce et ayant une durée constante, la plus apte à servir d'*unité biologique du temps* est la durée de la vie embryonnaire, et ceci d'autant plus que dans l'espèce humaine elle équivaut à un multiple (= 10) d'une autre durée physiologique élémentaire, à savoir le cycle œstral. Ainsi, la vie intra-utérine étant de 10 mois menstruels, cette coïncidence est d'autant plus commode à manier que son log = 1, et son Log = 2,30, dont la base e est 2,7, et qu'un cycle œstral est de 27, soit $10 \times e$, jours.

De sorte qu'en établissant la courbe de croissance de l'Homme depuis la fécondation jusqu'à l'âge adulte, d'après les nombres de Quetelet fournis par Boyd ([6]), en fonction du logarithme de l'âge physiologique, on constate qu'elle se décompose en trois parties (*fig.* 1 et 2).

a. Une première qui s'étend depuis la fécondation jusqu'à un an et demi après la naissance. En effet, la croissance postnatale se trouvant au cours des 17 premiers mois dans le prolongement direct de la croissance intra-utérine, il faut admettre que la naissance ne marque *aucune date* au cours de la croissance proprement dite, n'étant, tout au plus, qu'un événement par lequel l'enfant passe de l'état de parasite intra-utérin, nourri par voie transplacentaire, à l'état de parasite extra-utérin, nourri par voie galactophorique.

b. Ce n'est qu'au moment où, grâce à la première dentition et au sevrage qui *originellement* s'effectue à cet âge, l'enfant acquiert son indépendance alimentaire; que s'installe une deuxième phase de croissance, également exponentielle, mais dont, chose étonnante, le *taux de croissance reste constant* jusqu'à 19 ans, ceci vraisemblablement sous l'influence de l'hypophyse.

c. Ensuite commence la période de maturation suivie de la sénescence, dont nous constatons qu'elles s'écoulent sur la même modulation logarithmique que les croissances initiales, comme si *la vie toute entière*, même celle de l'adulte et du vieillard — comme le démontrera, d'ailleurs, la croissance de leurs tumeurs — était *exponentielle*.

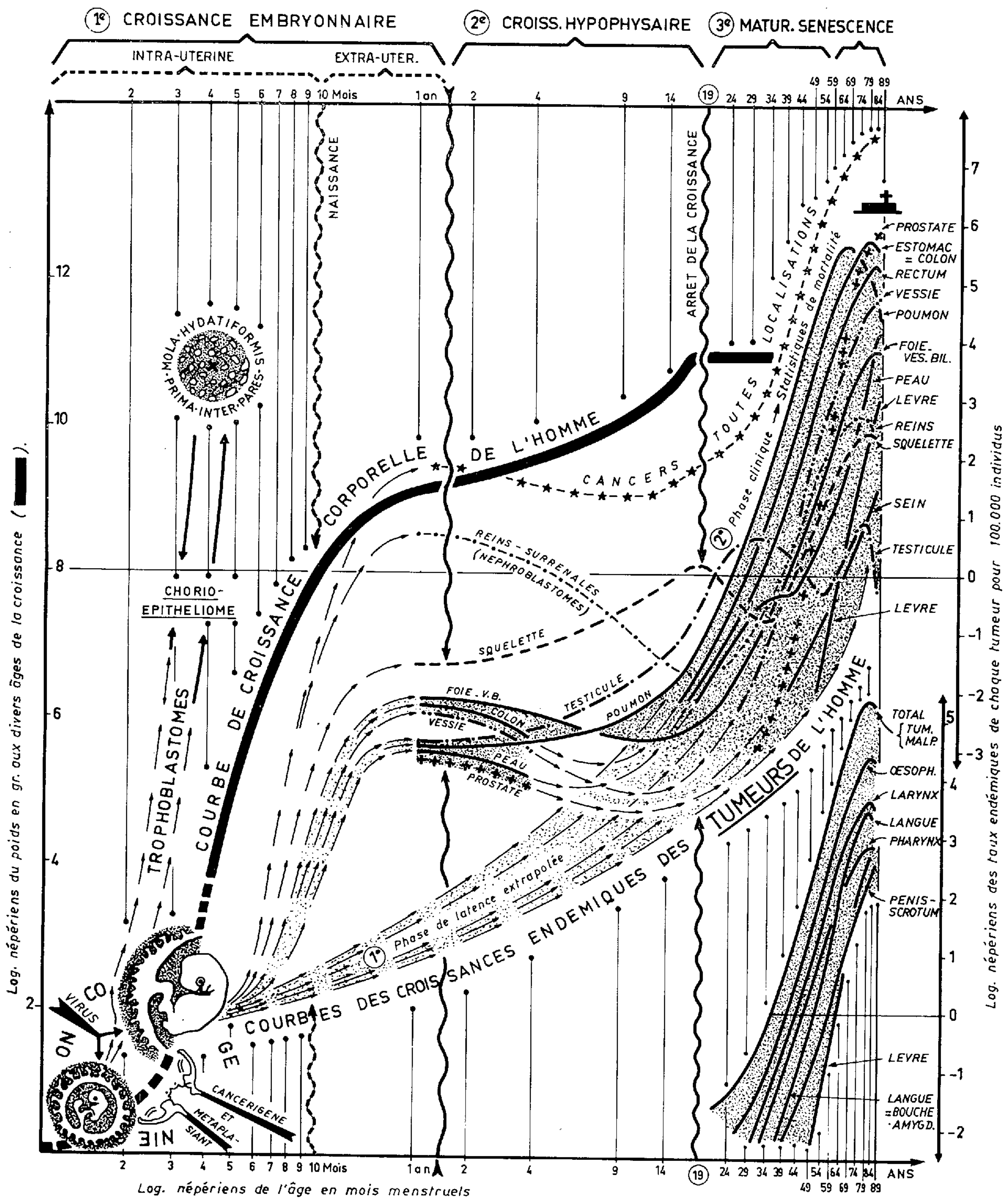


Fig. 1. — Confrontation de la croissance des tumeurs de l'Homme avec celle de l'hôte. Toutes les courbes en traits foncés et ombrés sont établies avec les taux de mortalités relevés dans *Cancer Statistics for England and Wales*, années 1946-1950 et 1951-1955. Seules les courbes indiquées par des flèches sont extrapolées.

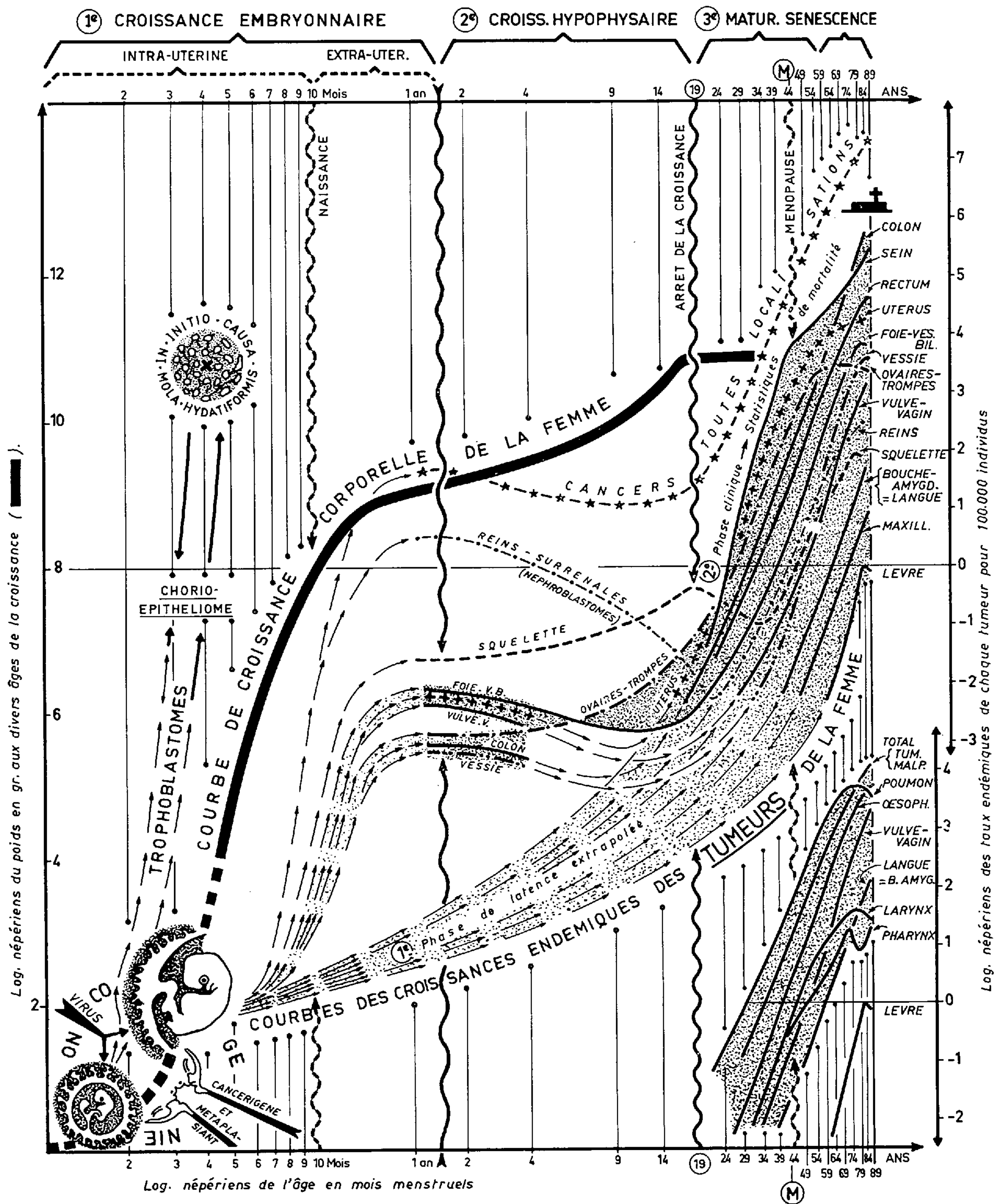


Fig. 2. — Confrontation de la croissance des tumeurs de la Femme avec celle de l'hôte. (Idem, *fig.* 1.) En médaillon, *en bas et à droite*, les courbes des tumeurs malpighiennes, et du cancer du poumon de la femme, avec celles des tumeurs classées « bouche amygdales » et « lèvres » comme référence. L'ordonnée Log = o correspond à celle de la figure.

Cette manière de voir explique entre autres choses, pourquoi toutes les tentatives faites pour mettre les courbes de croissance des mammifères en équation simple ont échoué, car toutes ont considéré le début de la croissance au moment de la naissance au lieu de le voir à la fécondation, et toutes ont confondu l'âge avec le temps, alors qu'il est une *fonction logarithmique du temps* (où le taux de croissance baisse proportionnellement à Log *t*), ce qui permet de comprendre qu'un enfant et un souriceau nouveau-nés ont exactement le même âge (une unité), alors que l'un est en vie depuis 9 mois et l'autre depuis 21 jours.

B. Lorsque sur cet écheveau, où la croissance exponentielle de l'individu se déploie concurremment à une contraction logarithmique de l'âge, on superpose les courbes de croissance endémique des *tumeurs* on constate ce qui suit :

1° Toutes les tumeurs, de localisations anatomiques les plus diverses et indifféremment de leurs particularités structurales, déploient leur croissance en un remarquable éventail composé d'une *famille de courbes homothétiques* propres aux *tissus* atteints, après l'arrêt définitif de la croissance hypophysaire à 19 ans.

2° Certaines tumeurs (poumon, prostate, testicules, ovaires-trompes, vulve-vagin, vessie, peau, colon, foie-vésicule biliaire, squelette) déterminent en bas âge un taux de mortalité très appréciable (*fig.* 1 et 2). Tandis que la plupart cessent, temporairement, de proliférer pendant la croissance hypophysaire, seule la courbe des tumeurs osseuses reste parallèle à celle de l'hôte, signant ainsi, une fois de plus, la corrélation entre leur croissance et celle du squelette.

3° Les cancers du foie-vésicule biliaire, des ovaires-trompes, du testicule et du poumon chez l'Homme, poursuivent régulièrement leur croissance en s'inscrivant sur une seule courbe par organe, comme si les divers types histologiques se complétaient mutuellement et ne constituaient que des modalités contingentes d'*une seule* entité maligne. Entre autres problèmes, la courbe des tumeurs du poumon soulève, dans le cadre des idées reçues et puisque tout est possible, la question du rôle éventuel du tabac dans la genèse du cancer pulmonaire chez le nourrisson....

4° Les tumeurs classées « reins-surrénales » dont l'incidence en bas âge est la plus élevée, doit être le fait des *néphroblastomes*, alors que la courbe ascendante qui débute à 19 ans correspond aux *hypernéphromes*.

5° La courbe des tumeurs du testicule est diphasée, comme si les plusmalignes, les *dysembryomes*, ne laissaient presque pas de survivants au-delà de 45 ans, tandis que les *seminomes*, à taux de croissance plus bas, poursuivent pendant 10 à 15 ans encore leur phase de latence.

En présence de courbes d'une pareille régularité, il ne reste plus qu'à raccorder les taux des tumeurs de l'adulte (gris foncé) avec ceux observés entre 0 et 4 ans, en tenant compte de l'allure décroissante de la courbe des « cancers toutes localisations ». Dès lors, aucune de ces courbes ne saurait

se comprendre sans l'extrapolation (flèches) qu'une précédente analyse nous a permis de faire ([2]), sans admettre pour la plupart des tumeurs une phase d'inhibition et de latence au cours de la croissance hypophysaire, et, enfin, sans situer l'*oncogénie dans les tous premiers stades de l'ontogénie.*

Lorsque, par surcroît, on envisage, d'une part, que les métaplasies dont le virus choriotrope est l'auteur déterminent précisément le polymorphisme que les tumeurs de localisation les plus diverses peuvent exhiber, et que, d'autre part, on calcule qu'une môle hydatiforme pour 2 000 grossesses (*fig.* ×) tue, au cours des quatre premiers mois de la vie, autant d'individus que toutes les autres tumeurs réunies entre 40 et 45 ans (leucémies exceptées) alors on ne peut qu'enregistrer le fait que, bien avant d'être le fléau qu'on sait, le cancer est, — ce qu'on ne sait pas, — *le plus grand avorteur du genre humain.*

Voilà comment la magie du cancer a pu empêcher de voir la nature des tumeurs, et, par la manie des chiffres, faire oublier les lois des nombres.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 145, nos 20-21, 1961, p. 440-445.

([2]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2883.

([3]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3454.

([4]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3606.

([5]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2961.

([6]) E. BOYD, *The growth of the surface area of the human body*, The University of Minnesota Press, 1935.

([7]) *Cancer Statistics for England and Wales*, 1911-1955, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national français de mathématiciens, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale de mathématique** qui doit se tenir à Stockholm, du 11 au 13 août 1962, est ainsi composée :

Délégués : MM. **Arnaud Denjoy**, président de l'Académie, **Henri Cartan**, **Robert Fortet**, **André Revuz**, **Laurent Schwartz**;

Suppléants éventuels : MM. **René Deheuvels**, **Daniel Dugué**, **Charles Ehresmann**, **André Lichnerowicz**.

Sur la proposition du Comité d'optique, la délégation française à l'Assemblée générale de la **Commission internationale d'optique**, qui doit avoir lieu à Munich, du 19 au 26 août 1962, est ainsi composée :

MM. **Albert Arnulf**, **Pierre Fleury**, **André Maréchal**.

Sur la proposition du Comité national français de mécanique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale de mécanique théorique et appliquée** qui se tiendra à Aix-la-Chapelle, du 5 au 8 septembre 1962, est ainsi composée :

MM. **Albert Caquot**, **Maurice Roy**, membres de l'Académie, **René Thiry**, Correspondant.

Sur la proposition du Comité français de physiologie, la délégation française à la IIIe Assemblée générale que l'**Union internationale des sciences physiologiques** doit tenir à Leyde, Pays-Bas, du 11 au 17 septembre 1962, est ainsi composée :

M. **Robert Courrier**, Secrétaire perpétuel de l'Académie, Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **Pierre Arnould**, **Daniel Bargeton**, Mlle **Marcelle Beauvallet**, MM. **Paul Benoit**, **Paul Bessou**, **Gaston Bizard**, **Jacques Boistel**, **Jack Bost**, **Michel Boulangé**, **Raymond Boulouard**, **Pierre Bouverot**, **Meier Burstein**, **Pierre Buser**, **René Busnel**, **Théophile Cahn**, Mlle **Odette Callamand**, MM. **Jean Calvet**, **Nicolas Chalazonitis**, Mme **Angélique Chalazonitis-Arvanitaki**, MM. **Jacques Chanel**, **Joseph Chatonnet**, **Louis Chevillard**, **Jean Cheymol**, **Édouard Corabœuf**, **Christian Da Lage**, **Pierre Dejours**, **Paul Dell**, **Georges Dessaux**, **Michel Dussardier**, **Alfred Fessard**, **Roland Flandrois**, **Yves Gargouïl**, **François Girard**, **Pierre Gley**, **Maxime Guinnebault**, **René Hazard**, **Alfred Heusner**, **André Hugelin**, **Charles Kayser**, **François Lachiver**, **Maurice Lamarche**, **Yves Laporte**, **Pierre Laurent**, **Roland Lefrançois**, **Jacques Le Magnen**, **Robert Lemaire**, Mlle **Jeanne Lévy**, MM. **Alexandre-Bernard Lindenberg**, **Auguste Loubatières**, **Jean Malméjac**, **Paul Mandel**, Mlle **Madeleine Marquis**, MM. **Charles Marx**,

Bruno Minz, **Alexandre M. Monnier**, **Hughes Monod**, **Paul Montastruc**, **François Morel**, Mme **Anne Moszkowska-Kagan**, MM. **Robert Naquet**, **Jean-Louis Parrot**, **Georges Paulet**, **Gabriel Pérès**, **C. Peyraud**, Mlle **Yvette Piéry**, M. **René Portet**, Mme **Jeanne Raynaud**, MM. **Yves Ruckebusch**, **Georges Schaff**, **Jean Scherrer**, **Albert Serfaty**, **André Soulairac**, **Thomas Szabo**, **Maurice Tanché**, **Ladislav Tauc**, **Louis Thiéblot**, **Guillaume Valette**, Mlle **Catherine Veil**.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 13 juin 1962.)

Note présentée le 4 juin 1962, de MM. *Pascu Atanasiu*, *Gérard Orth*, *Jean-Pierre Rebière*, *Michel Boiron* et *Claude Paoletti*, Production de tumeurs chez le Hamster par inoculation d'acide désoxyribonucléique extrait de cultures de tissus infectées par le virus du polyome :

Page 4228, 4e paragraphe, 3e ligne, *supprimer* (NA).

Page 4229, tableau I, au-dessous de Séries expérimentales, *au lieu de* DNA : 40 mg/ml, *lire* DNA : 40 μg/ml; à (*), 1re ligne, *au lieu de* Solution de DNA à 40 mg/ml, *lire* Solution de DNA à 40 μg/ml.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1962.
(*Suite et fin.*)

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. N° 109. *Les ondes de détonation*. Gif-sur-Yvette, 28 août-2 septembre 1961. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1962; 1 vol. 27,5 cm.

Jubilé scientifique de M. Gaston Julia célébré dans les salons de la Sorbonne, le 16 décembre 1961. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 fasc. 21,5 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut de physiologie. *Formirovanie slojnykh sistem vremennykh svjazei ou tchelovcka* (Formation de systèmes complexes de liaisons temporelles chez l'homme), par JOSEF ANTONOVITCH KOULAK. Minsk, Académie des sciences, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Id. Institut d'énergétique. *Funktsii besselja i ikhprilojenija k zadatcham ob okhlajdenii tsilindra* (Fonctions de Bessel et leurs applications au problème du refroidissement du cylindre), par PETR PETROVITCH JOUCHKOV. Minsk, 1962; 1 vol. 20,5 cm.

Id. *Tablitsy dlja tchislennogo preobrazovanija Laplasa i vytchislenija integralov vida* $\int_0^\infty x^\nu e^{-x} f(x)\,dx$ (Tables pour la transformée numérique de Laplace et le calcul des intégrales de la forme...), par V. S. AÏZENCHTAT, V. I. KRYLOV, A. S. METEL'SKIÏ. Minsk, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Histoire de l'exploration botanique à Madagascar, par HENRI HUMBERT. Extrait des *Comptes rendus de la IVe Réunion plénière de l'A. E. T. F. A. T.* (Lisbonne et Coïmbre, 16-23 septembre 1960). Lisboa, Junta de investigações do Ultramar, 1961; 1 fasc. 25 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JUILLET 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

CORRESPONDANCE.

M. **DETLEV W. BRONK**, Correspondant de l'Académie, en tant que Président de la " **NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES** " de Washington, envoie le texte des accords intervenus entre cette Académie et l'Académie des sciences de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques pour l'échange de Savants de diverses Académies.

L'Académie est informée de la 102e réunion de la **GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE**, qui se tiendra à Munich, du 9 au 13 septembre 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **CAMILLE ARAMBOURG**, le tome VII des *Notes et Mémoires sur le Moyen Orient*, publiées par le Muséum national d'histoire naturelle, qui contient un Mémoire dont il est l'auteur avec M. CHATTON, MAURICE CHENEVOY, LOUIS DUBERTRET, ROBERT G. S. HUDSON, D.-MICHAEL MORTON, JEANNE SIGNEUX, JACQUES SORNAY, MARGARET SUDBURY et RENÉ WETZEL, intitulé : *Contributions à la géologie de la péninsule arabique* ;

par M. **ROGER HEIM**, le no 2 (1962) de la *Revue de l'Enseignement supérieur*, contenant un article de M. MARCEL BATAILLON sur *le Collège de France*, deux articles sur *le Muséum national d'histoire naturelle*, l'un : *Trois siècles d'histoire*, par M. YVES LAISSUS, l'autre : *Le présent et l'avenir*, par M. ROGER HEIM, et un *Hommage à Joseph Pérès*, par M. MARC ZAMANSKY.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **LOUIS HACKSPILL** :

Gallium. Propriétés principales. Bibliographie, par M. PIERRE DE LA BRETÈQUE et l'Institut de recherches de la Société française pour l'industrie de l'aluminium à Marseille.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Groupe Metra. Association de Conseillers scientifiques de gestion. *Metra*. Série spéciale. No 1 : *Cheminement et connexité dans les graphes. Application aux problèmes d'ordonnancement*, par BERNARD ROY (thèse, Paris).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur la stabilité des chambres d'équilibre placées sur canal de fuite.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, **Jacques Dat** et **Nalluri Chandramouli**.

Ces expériences ont été effectuées en vue de déterminer l'influence de l'énergie cinétique de l'eau au droit de la chambre d'équilibre sur la stabilité de celle-ci.

Dans l'hypothèse d'une marche à puissance constante et suivant la théorie de première approximation, la limite inférieure de la section d'une chambre d'équilibre, dans le cas où l'on néglige l'influence de l'énergie cinétique est donnée, avec les notations classiques, par la formule de Thoma :

$$F_{TH_1} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0 P_0}, \tag{1}$$

P_0 désignant la perte de charge dans le tunnel.

Si l'on tient compte de l'influence de l'énergie cinétique E_0, on obtient les formules suivantes :

— chambre placée sur canal d'amenée :

$$F_{TH_2} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0(P_0 + E_0)}; \tag{2}$$

— chambre placée sur canal de fuite :

$$F_{TH_3} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0(P_0 - E_0)}. \tag{3}$$

D'après la formule (3), la mise en compte de l'énergie cinétique conduirait à une section limite supérieure pour la stabilité de la chambre. Cette influence serait souvent importante car la galerie de fuite consécutive à la cheminée est relativement courte et par suite la valeur P_0 de la perte de charge est petite.

Cependant certaines expériences effectuées en Suisse et aux États-Unis sembleraient indiquer que l'influence de l'énergie cinétique sur la stabilité d'une chambre placée sur un canal de fuite serait favorable, contrairement à ce qu'indique la théorie.

Nos expériences ont consisté à étudier ce problème avec le plus de précision possible. Nous avons fait varier E_0 en maintenant toutes les autres grandeurs Q_0, H_0 et P_0 constantes. Les nombreuses expériences

effectuées montrent toutes qu'une augmentation de l'énergie cinétique au droit d'une chambre placée sur canal de fuite, toutes choses égales par ailleurs, favorise la stabilité de l'ouvrage.

Cependant lorsque E_0 est petit devant P_0 (E_0 de l'ordre de $P_0/10$) les résultats théoriques donnés par les formules (1) et (3) et le résultat expérimental correspondant sont placés relativement les uns par rapport aux autres de la façon suivante :

$$F_{TH_1} < F_{TH_3} < F_{exp}.$$

Dans ce cas, la formule (3) semble mieux convenir que la formule (1) mais les résultats ne sont pas dans le sens de la sécurité.

Pour des valeurs plus fortes de E_0 (E_0 variant de $P_0/2$ à environ P_0) on obtient au contraire :

$$F_{exp} < F_{TH_1} \ll F_{TH_3}.$$

Dans ce cas, la valeur donnée par la formule (3) est plusieurs fois supérieure à la valeur expérimentale : la formule de Thoma donne des résultats théoriques assez voisins de l'expérience (12 % d'écart environ) et dans le sens de la sécurité.

Par ailleurs l'introduction devant le terme E_0 d'un coefficient négatif dépendant des formes de l'insertion (solution envisagée par M. Ransford) faciliterait évidemment l'explication du phénomène, mais on voit mal comment justifier l'introduction d'un tel coefficient.

A partir de nos résultats expérimentaux, nous avons calculé le coefficient qui ferait coïncider les résultats théoriques et expérimentaux. Nous l'avons effectivement trouvé négatif lorsque E_0 est important mais positif lorsque E_0 est plus petit.

En résumé, il est certain que les formules théoriques faisant intervenir l'énergie cinétique ne traduisent pas correctement son influence réelle : l'énergie cinétique favorise la stabilité d'une chambre placée sur un canal de fuite.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

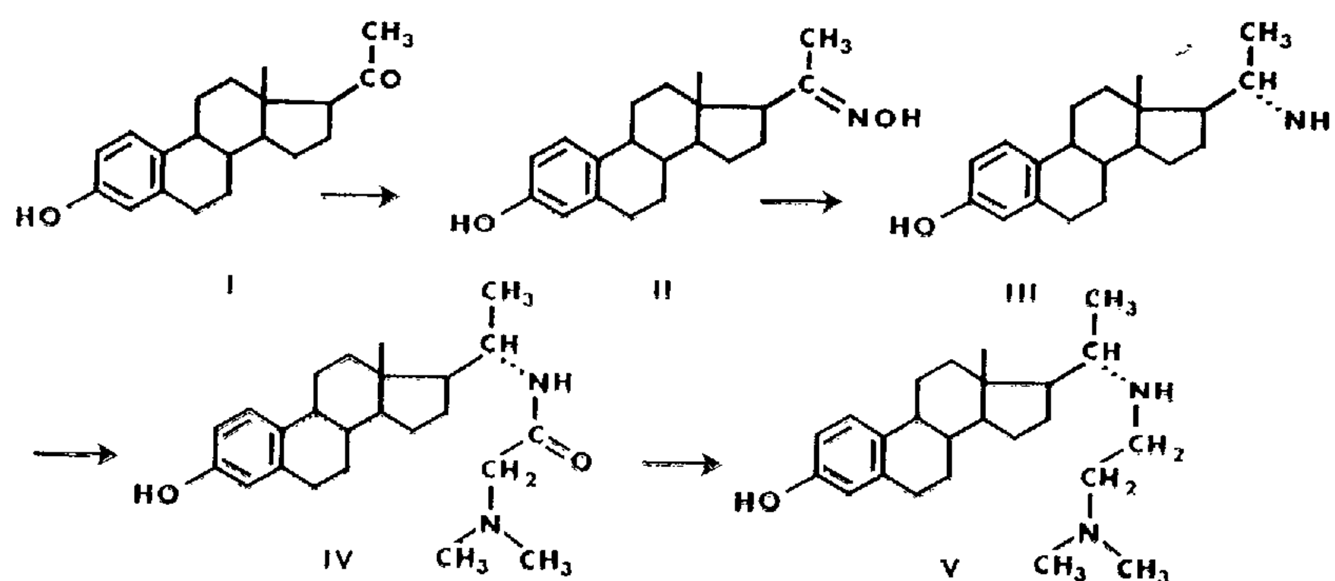
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le groupe des diazanor-cholestatriénols.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Daniel Bertin**, **Lucien Nedelec** et **Cyrille Plotka**.

La Communication récente d'études chimiques et biologiques entreprises aux États-Unis dans le groupe des diazastéroïdes ([1]) nous incite à rendre compte, de façon préliminaire, des travaux effectués séparément dans notre laboratoire sur un terme de cette série : le 22.25-diaza 19-nor-cholesta 1.3.5-triène 3-ol (V).

Nous faisons état, dans la présente Note, des particularités touchant à la préparation de cette nouvelle matière et à la mise en évidence expérimentale de ses effets sur la cholestérolémie.

1. Dès le début de ces recherches, nous avons été facilités par la mise en œuvre d'une méthylcétone dérivée de l'hormone folliculinique naturelle, I, décrite avec G. Muller en 1948 ([2]).

Après avoir procédé, sur cette substance, à l'oximation de la cétone en 20 (II), puis à l'hydrogénation catalytique par le platine, on a obtenu le dérivé 20 α-aminé (III). Il a ensuite suffi de condenser le chlorhydrate du chlorure de N, N-diméthylglycyle sur l'amine précédente et de saponifier sélectivement en 3 pour obtenir l'amide intermédiaire (IV), finalement réduit par l'hydrure d'aluminium et de lithium en diazanorcholestatriénol (V).



Les indications suivantes précisent quelques points plus spéciaux du travail de synthèse.

a. L'hydrogénation est ici pratiquée sur 4 g d'oxime (II), F 234-236°, $[\alpha]_D + 67°$ (1 %, éthanol), dissous en acide acétique, en présence de 0,8 g d'oxyde de platine réduit. Après filtration et évaporation, l'amine brute est dissoute en éthanol-éther puis précipitée sous forme de chlorhydrate qu'on recristallise dans l'éthanol aqueux. On libère la base par addition de triéthylamine à une solution alcoolique de chlorhydrate, puis recris-

tallise en éthanol et sépare 1,8 g de 3-hydroxy 20 α-amino 19-nor-pregna 1.3.5-triène (III), F 234°, $[\alpha]_D$ + 66° (0,7 %, éthanol).

Par réduction de l'oxime (II) à l'aide du sodium en propanol, on obtient l'isomère 20 β, F 238°, $[\alpha]_D$ + 77° (0,5 %, éthanol).

b. On condense 0,9 g d'amine (III), dans du diméthylformamide contenant de la triéthylamine, sur 2,4 g de chlorhydrate du chlorure de N, N-diméthylglycyle (³). Après 3 h à 20°, on isole et saponifie l'ester par la soude méthanolique. La solution neutralisée par le gaz carbonique est extraite au benzène.

La cristallisation finale en éthanol aboutit à 0,9 g de 3-hydroxy 20 α-diméthylamino-acétamido 19-nor-pregna 1.3.5-triène (IV), F 225-226°, $[\alpha]_D$ + 67° (0,7 %, éthanol).

c. La réduction de l'amide (IV) est réalisée en présence de chlorure d'aluminium.

A une suspension de 0,46 g d'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofuran, on ajoute une solution de 1,33 g de chlorure d'aluminium anhydre dans le même solvant, puis 0,76 g d'amide. Après reflux pendant 24 h, on dilue par de l'eau salée, essore et reprend l'insoluble par l'acide chlorhydrique aqueux. On filtre le chlorhydrate du diazastéroïde dont on libère la base en éthanol aqueux par la triéthylamine.

Après recristallisation en acétate d'éthyle, on obtient 0,39 g de 22.25-diaza 19-nor-cholesta 1.3.5-triène 3-ol (V), F 175°, $[\alpha]_D$ + 80° (0,8 %, éthanol). $C_{24}H_{38}ON_2$, calculé %, C 77,8; H 10,3; O 4,3; N 7,6; trouvé %, C 78,2; H 10,0; O 4,6; N 7,8.

2. Selon nos essais, le diazanorcholestatriénol ici décrit n'exerce sur la Ratte castrée aucun effet œstrogène perceptible, même à la dose élevée de 2 mg par animal, aussi bien par voie sous-cutanée que *per os* (⁴).

Dans les expériences conduites parallèlement par l'un de nous (C. Plotka) sur le Rat mâle normal, la nouvelle substance exerce cependant, à faible dose, des effets appréciables sur le taux du cholestérol sanguin. Le tableau I signale, à titre d'exemple, les premières valeurs enregistrées sur deux lots de rats mâles âgés de deux ans. Compte tenu des variations individuelles notées chez les témoins au cours des essais (⁵), il apparaît en moyenne qu'un abaissement significatif du cholestérol peut être observé après l'administration buccale et quotidienne de 2 mg par kilogramme de diazanor-cholestatriénol pendant deux semaines.

TABLEAU I.

Taux initial et final du cholestérol sanguin.

	Animaux témoins.	Animaux traités.
	1,33-1,40	1,30-0,61
	1,14-0,71	1,16-0,61
	0,95-0,84	0,96-0,55
	0,90-0,84	0,91-0,52
	0,87-0,58	0,87-0,45
	0,84-0,71	0,86-0,43
	0,83-0,73	0,84-0,49
	0,82-0,68	0,81-0,44
	0,77- »	0,77-0,49
	0,77-0,65	0,75-0,31
Moyennes......	0,92-0,79	0,92-0,49

Le protocole complet des recherches brièvement rapportées dans cette Note fera l'objet d'un Mémoire séparé.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) Cf. *Chem. Engin. News*, 2 juillet 1962, p. 36.

(2) L. Velluz et G. Muller, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 411; *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 166.

(3) Obtenu par action de 4 vol de chlorure de thionyle pur (4 h à 45°) sur le N, N-diméthylglycocolle et précipitation par le benzène anhydre (Rdt 80 %).

(4) Résultats communiqués par Mme Feyel-Cabanes.

(5) Variations attribuables pour partie, semble-t-il, à la répétition des prélèvements sanguins.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur les séries restreintes et convergentes.*

Note (*) de M. **Paolo Salmon**, présentée par M. René Garnier.

On établit le résultat suivant : si K est un corps valué complet non archimédien, l'anneau $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ des séries convergentes dans le polydisque unité (fermé) de K^r est factoriel.

1. On emploie ici la terminologie introduite dans ([3]). Ainsi $B = A\{X_1, \ldots, X_r\}$ est l'anneau des séries restreintes sur l'anneau A linéairement topologisé (lin. top.) par des idéaux $\mathfrak{m}_\iota$ ($\iota \in I$), et M_ι est l'idéal de B formé des séries à coefficients dans $\mathfrak{m}_\iota$. On considère dans B la topologie τ dont les idéaux M_ι forment un système fondamental de voisinages de o. Si A est séparé et complet, B est τ-séparé et τ-complet [*cf.* ([1]), § 4, n° 2, prop. 3 et ([2]), 7.5.2], et l'on peut regarder B comme l'anneau des séries restreintes en X_r sur l'anneau τ-topologique séparé et complet $A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}$.

Lemme. — *Soit* A *un anneau lin. top. séparé, et soient* p, q, $r \in A\{X\}$ *tels que* $p = qr$. *Si* p *et* q *sont des polynomes unitaires de degré* m *et* n, r *est aussi un polynome unitaire et son degré est* $m - n$.

Dans les propositions suivantes $\mathfrak{m}$ est toujours un idéal de A bien déterminé; alors l'image $\bar{f}$ de $f \in B$ par l'homomorphisme canonique $B \to (A/\mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ sera dite la série réduite de f.

Théorème 1 (de préparation). — *Soient* A *un anneau lin. top. séparé et complet,* $\mathfrak{m}$ *un idéal fermé de* A *dont tous les éléments sont topologiquement nilpotents,* $f \in A\{X\}$ *une série telle que* $\bar{f}$ *est un polynome unitaire de degré* d. *Alors il existe un et un seul couple* (p, u) *formé d'un polynome unitaire* $p \in A[X]$ *et d'une série restreinte inversible* $u \in A\{X\}$ *tel que*

$$f = pu,$$

et p *est de degré* d.

Comme on a dans $(A/\mathfrak{m})\{X\}$ la relation $\bar{f} = \bar{f}\,\bar{1}$, il résulte du lemme de Hensel [*cf.* ([1]), § 4, n° 3, th. 1] l'existence et l'unicité d'un couple (p, u) formé d'un polynome unitaire p et d'une série restreinte u tel que

$$f = pu, \qquad \bar{p} = \bar{f}, \qquad \bar{u} = \bar{1}.$$

On a $\deg p = \deg \bar{p} = d$, et, d'après la proposition 2 de ([3]) u est inversible; d'où l'existence du couple (p, u) vérifiant les conditions du théorème. L'unicité est une conséquence du lemme.

Proposition 1. — *Soit A un anneau local séparé et complet, tel que son idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *soit ouvert, et tout élément de* $\mathfrak{m}$ *soit topologiquement nilpotent. Soit* $f \in A\{X_1, \ldots, X_r\}$ *telle que f soit unitaire en* X_r *de degré d. Alors il existe un et un seul couple* (p, u) *formé d'un polynome unitaire* $p \in A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ *et d'une série restreinte inversible* $u \in A\{X_1, \ldots X_r\}$ *tel que* $f = pu$, *et p est alors de degré d en* X_r.

2. Soit K un corps valué complet, non archimédien [*cf.*, par exemple (4)]. Soit A l'anneau de la valuation, $\mathfrak{m}$ son idéal maximal. La topologie induite sur A par celle de K fait de A un anneau qui vérifie bien les hypothèses de la proposition 1.

Considérons l'anneau $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ des séries convergentes dans le polydisque unité (fermé) de K^r.

Proposition 2. — *Toute série non nulle de* $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est un produit cf où* $c \in K$, $f \in A\{X_1, \ldots, X_r\}$, $\bar{f} \neq 0$.

En effet toute série h de $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ est un produit cg où $c \in K$ et $g \in A\{X_1, \ldots, X_r\}$. Comme il y a un coefficient de g, soit a, qui a la valuation la plus petite on a $g = af$ où $f \in A\{X_1, \ldots, X_r\}$, $\bar{f} \neq 0$.

Proposition 3. — *Si* $F \in A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ *est un polynome unitaire en* X_r *et si l'on a dans* $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ *une décomposition* $F = gh$, *g et h sont associées respectivement à deux polynomes p et q de* $A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ *unitaires en* X_r *et l'on a* $F = pq$.

Corollaire. — *Pour qu'un polynome* $F \in A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ *unitaire en* X_r *soit extrémal dans* $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ *il faut et il suffit qu'il soit extrémal dans* $K\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$.

Théorème 2. — *L'anneau* $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est factoriel.*

Le théorème est vrai si $r = 0$ (8); on peut donc procéder par récurrence sur le nombre r des indéterminées et supposer le théorème démontré pour $K\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}$.

Soit f une série non nulle de $K\{X_1, \ldots, X_r\}$. Par la proposition 2, f est associée à une série f' dont le polynome réduit n'est pas nul. Il existe un automorphisme σ de $K\{X_1, \ldots, X_r\}$ tel que la transformée de f' par σ est associée à une série f'' dont le polynome réduit est unitaire en X_r [*cf.* par exemple (7), chap. VII, § 1, lemme 3]. Alors, par la proposition 1, f'' est associée à un polynome $F \in A\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ unitaire en X_r et il suffira de démontrer l'existence et l'unicité d'une décomposition de F en éléments extrémaux de $K\{X_1, \ldots, X_r\}$. L'existence d'une telle décomposition de F résulte du fait que $K\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$ est factoriel et du corollaire à la proposition 3 [et aussi du fait que, d'après (6), $K\{X_1, \ldots X_r\}$ est nœthérien]. L'unicité est une conséquence de la factorialité de $K\{X_1, \ldots, X_{r-1}\}[X_r]$, de la proposition 3 et de son corollaire.

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 3, Hermann, Paris, 1961.
([2]) A. GROTHENDIECK et J. DIEUDONNÉ, *Éléments de Géométrie algébrique*, chap. 0, I. H. E. S., 1960.
([3]) P. SALMON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 227.
([4]) P. SAMUEL, *Commutative Algebra*, Notes by D. HERZIG, Cornell University, 1953.
([5]) J. P. SERRE, *Analyse p-adique*, Cours au Collège de France, 1962 (pas rédigé).
([6]) J. TATE, *Rigide analytic spaces*, Privates notes repr. by I. H. E. S., 1962.
([7]) O. ZARISKI et P. SAMUEL, *Commutative Algebra*, II, Princeton, 1960.
([8]) Le théorème est aussi connu si $r = 1$, car $K\{X\}$ est principal [*cf.* ([5])].

(*Institut H. Poincaré Paris.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'approximation des problèmes aux limites elliptiques.* Note (*) de M. **Jean Céa**, transmise par M. Henri Villat.

1. Le problème continu [1]. — On donne deux espaces de Hilbert V et Q avec $V \subset Q$, V dense dans Q, et une famille $a(t; u, v)$ de formes sesquilinéaires continues sur $V \times V$ dépendant du paramètre t. On suppose que $t \in [0, T]$ et que $\forall\, u, v \in V$ la fonction $t - a(t; u, v)$ est mesurable et

$$|a(t; v)| \leq M . \|u\| . \|v\|,$$

M étant une constante indépendante de u, v, t. Le problème continu est le suivant :

(P_1) Trouver $u \in L^2(0, T; V)$ avec

$$\int_0^T \{a(t; u(t), \varphi(t)) - (u(t), \varphi'(t))\}\, dt = \int_0^T (f(t), \varphi(t))\, dt + (u_0, \varphi(0))$$

pour toute φ vérifiant $\varphi \in L^2(0, T; V)$, $\varphi' \in L^2(0, T; Q)$, $\varphi(T) = 0$.

On fait l'hypothèse suivante :

(L_1) (a) : Il existe λ tel que

$$\operatorname{Re} a(t; v, v) + \lambda \|v\|_Q^2 \geq \alpha \|v\|_V^2, \qquad \forall\, v \in V,\ \alpha > 0\,;$$

λ et α indépendant de t.

Dans ces conditions le problème (P_1) est bien posé.

La famille des problèmes discrets. — Dans la note (I) [2] nous avons défini les éléments suivants : $\mathcal{V}$, V_h, $\|u\|_{p,h}$, $\|u\|_{g,h}$, r_h et p_h avec $\|p_h\|_{\mathcal{L}(V_h, V)} \leq C_1$.

Ici on donne la famille $a_{k,h}(u, v)$, $k = 0, 1, 2, \ldots, n-1$, de formes sesquilinéaires continues sur $V_h \times V_h$ et l'on considère les problèmes ($P_{k,h}$) :

($P_{k,h}$) Trouver $u_{k,h} \in V_h$ solution de

$$\alpha_{k,h}(u_{k,h}, v) + \frac{1}{\tau}(u_{k,h} - u_{(k-1),h}, v)_{ph} = (f_{k,h}, v) \qquad \forall\, v \in V_h,$$

où $\tau = T/n$, les $f_{k,h}$ sont données dans V_h, $u_{-1,h} = \xi_h$ donnée dans V_h.

On fait les hypothèses (L_1), (L_2), (L_3) et (L_4) :

(L_1) (b) :

$$\operatorname{Re} a_{k,h}(v, v) \geq \alpha \|v\|_{gh}^2, \qquad \forall\, v \in V_h.$$

Sous l'hypothèse (L_1) (b) les problèmes ($P_{k,h}$) définissent $u_{k,h} \in V_h$, $k = 0, 1, \ldots, n-1$, de proche en proche; on construit alors les éléments $p_h u_{k,h} \in V$ et l'élément $u_{\tau,h} \in L^2(0, T; V)$:

$$u_{\tau,h}(t) = p_h u_{k,h} \quad \text{si} \quad k\tau < t < (k+1)\tau.$$

(L_2) Voir hypothèse (H_2) de la note (I).

(L_3) Soit $\psi(t)$ une fonction une fois continûment différentiable dans [o, T] avec $\psi(T) = 0$:

(a) $\|\xi_h\|_{p,h}^2 \leq c_2$ et $\lim_{h=0} ((\xi_h, \psi(0) r_h v))_{p,h} = ((\xi, \psi(0) v))_Q$, $\forall v \in \mathcal{V}$;

(b) $\sum_{k=0}^{n-1} \tau \|f_{k,h}\|_{p,h}^2 \leq c_3$ et $\lim_{\tau=0, h=0} \sum_{k=0}^{n-1} \tau ((f_{k,h}, \psi(k\tau) r_h v))_{p,h} = \int_0^T (f, \psi(t) v)\, dt$.

(L_4) Si $\tau \sum_{k=0}^{n-1} \|u_{k,h}\|_{g,h}^2 \leq$ Cte, alors

(a) $$\lim_{\tau=0, h=0} \tau \sum_{k=0}^{n-1} a_{k,h}(u_{k,h}, \psi(k\tau) r_h v) - \int_0^T a(t; u_{\tau,h}(t), \psi(t) v)\, dt = 0,$$

(b) $$\lim_{\tau=0, h=0} \tau \sum_{k=0}^{n-1} \left(\left(u_{k,h}, \frac{\psi((k+1)\tau) - \psi(k\tau)}{\tau} r_h v \right) \right)_{p,h} - \int_0^T (u_{\tau,h}(t), \psi'(t) v)\, dt = 0.$$

Sous ces hypothèses on montre :

Théorème 1. — *Si h et τ tendent vers zéro, $u_{\tau,h}$ converge vers u dans* L^2 (o, T; V) *faible.*

2. Application. — *Opérateurs paraboliques du deuxième ordre en x.* — Soit Ω un ouvert borné de frontière régulière dans $\mathcal{R}^n$. On prend

$$V = H^1(\Omega), \qquad Q = L^2(\Omega)$$

et

$$a(t; u, v) = \sum_{i,j=1}^{n} \int_\Omega a_{i,j}(x, t)\, D_j u(x)\, \overline{D_i v(x)}\, dx + \sum_{i=1}^{n} \int_\Omega a_i(x, t)\, (D_i u(x))\, \bar{v}\, dx$$
$$+ \int_\Omega a_0(x, t)\, u \bar{v}\, dx + \int_\Gamma b_0(x, t)\, \gamma_0 u\, \overline{\gamma_0 v}\, d\sigma$$

avec

$$a_{ij}, a_i, a_0 \in L^\infty \quad (\Omega \times (0, T)), \qquad b_0 \in L^\infty \quad (\Gamma \times (0, T)).$$

On fera l'hypothèse de V-ellipticité.

$$\operatorname{Re} \sum a_{i,j} \xi_j \bar{\xi}_i \geq \alpha \sum_{i=1}^{n} |\xi_i|^2 \quad \text{p. p. dans } \Omega\ \alpha > 0.$$

Étant donné $f \in L^2(\Omega \times (0, T))$ et $\xi_0 \in L^2(\Omega)$ on sait que la solution du problème (P_1) vérifie dans un sens faible

$$(P'_1) \begin{cases} A\left(x, t, \dfrac{\partial}{\partial x}\right) u + \dfrac{\partial}{\partial t} u = f & \text{dans } \Omega \times (0, T), \\ u(x, 0) = \xi_0(x), & \\ \dfrac{\partial u}{\partial \nu_{A(t)}} + b_0(t)\, u = 0 & \text{sur } \Gamma; \end{cases}$$

avec

$$A\left(x, t, \frac{\partial}{\partial x}\right) u = A(t)\, u = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{i,j}(x, t)\, \frac{\partial}{\partial x_j} u\right) + \sum_{i=1}^{n} a_i(x, t)\, \frac{\partial u}{\partial x_i} + a_0(x, t)\, u,$$

$$\frac{\partial u}{\partial \nu_{A(t)}} = \sum a_{i,j}(x, t) \cos(n, x_i)\, \frac{\partial}{\partial x_j} u.$$

La famille des problèmes aux différences finies. — Pour les notations on consultera (I). Les n formes sesquilinéaires sont les suivantes :

$$a_{k,h}(u, v) = \sum_{i,j=1}^{n} \sum_{\Omega_{h_0}} a_{i,j}^{k,h}\, \nabla_j u\, \overline{\nabla_i v}\, h^n + \sum_{i=1}^{n} \sum_{\Omega_{h_0}} a_i^{k,h} (\nabla_i u)\, \bar{v} h^n + \sum_{\Omega_{h_0}} a_0^{k,h}\, u \bar{v} h^n + \sum_{\Gamma_{h_0}} b_0^{k,h}\, u \bar{v} \sigma + \sum_{c\Omega_{h_0}} (u, v)_{gh X},$$

avec $k = 0, 1, \ldots, (n-1)$; $T = n\tau$; $a_{i,j}^{k,h}$, $a_i^{k,h}$, $a_0^{k,h}$ valeurs moyennes de a_{ij}, a_i, a_0 sur $\Omega_X \times (k\tau, (k+1)\tau)$; $b_0^{k,h}$ valeur moyenne de b_0 sur $\Gamma_X \times (k\tau, (k+1)\tau)$. On définit d'autre part $f_{k,h}$ et ξ_h par les valeurs moyennes de f sur $\Omega_X \times (k\tau), (k+1)\tau)$ et de ξ_0 sur Ω_X.

Les $u_{k,h} \in V_h$ sont donnés par

$$(P_{k,h}) \begin{cases} a_{k,h}(u_{k,h}, v) + \dfrac{1}{\tau}(u_{k,h} - u_{(k-1),h}, v)_{p,h} = (f_{k,h}, v), & \forall v \in V_h, \\ u_{-1,h} = \zeta_h. \end{cases}$$

On définit les fonctions $\widehat{u_{\tau,h}}$ et $\widehat{\nabla_i u_{\tau,h}}$ par

$$\widehat{u_{\tau,h}}(x, t) = u_{k,h}(X), \qquad \forall x \in \Omega_X, \qquad \forall t \in (k\tau, (k+1)\tau);$$

$$\widehat{\nabla_i u_{\tau,h}}(x, t) = \nabla_i u_{k,h}(X), \qquad x \in \Omega X, \qquad \forall t \in (k\tau, (k+1)\tau).$$

On montre :

THÉORÈME 2. — *Si h et τ tendent vers zéro, $\widehat{u_{\tau,h}}$ converge vers u dans $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ fort et les $\widehat{\nabla_i u_{\tau,h}}$ convergent vers $D_i u$ dans $L^2(0, T; L^2(\Omega))$ faible, $i = 1, 2, \ldots, n$.*

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) Cf. J. L. LIONS, *Équations différentielles opérationnelles*, Springer-Verlag et bibliographie de ce livre.

(2) J. CEA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1729.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Étude des mesures coniques. Cônes convexes saillants faiblement complets sans génératrices extrémales.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On ébauche l'étude des mesures coniques; on montre qu'elles sont limites de mesures discrètes et que celles portées par un cône métrisable $X \in \mathcal{S}$ sont localisables sur un chapeau de X. On donne un exemple de cône $X \in \mathcal{S}$ sans génératrices extrémales et dont toute mesure maximale a un support vide.

Définitions. — 1. Soient E, F deux espaces vectoriels topologiques (e. v. t.) sur R. Une application *continue* f de E dans F est dite linéaire par morceaux s'il existe un recouvrement fini de E par des *cônes polyédraux* E_i (intersection finie de demiespaces fermés) sur chacun desquels f est linéaire; on désigne par $h(E, F)$ l'ensemble de ces f; c'est un espace vectoriel qui contient $L(E, F)$, et l'on a

$$h(F, G) \circ h(E, F) \subset h(E, G).$$

En particulier, $h(E, R)$ est identifiable à l'ensemble des différences $f = f_1 - f_2$, où f_1 et f_2 sont de la forme $\sup(l_1, l_2, \ldots, l_n)$, où $l_i \in L(E, R)$; $h(E, R)$ est stable par l'opération $f \to |f|$.

Nous supposerons désormais, pour simplifier, que les e. v. t. E, F sont faibles.

2. On appelle *mesure conique* sur E toute forme linéaire μ sur $h(E, R)$ telle que $\mu(f) \geq 0$ pour toute $f \geq 0$; le cône convexe réticulé $M(E)$ des mesures coniques sur E est faiblement complet pour la topologie faible sur $(h(E, R))^*$ associée à la forme bilinéaire $(\mu, f) \to \mu(f)$.

On dit qu'une mesure conique μ est *portée* par un cône fermé A de E si $\mu(f) \geq 0$ pour toute f qui est ≥ 0 sur A; le cône convexe $M(A)$ des mesures coniques portées par A est fermé dans $M(E)$.

On appelle *support* de μ la réunion $S\mu$ des demi-droites δ de E telles que la condition ($f \geq 0$ partout et $f > 0$ sur δ ouverte) entraîne $\mu(f) > 0$; l'ensemble $S\mu$ est l'intersection des cônes fermés qui portent μ; il ne porte pas nécessairement μ.

3. Pour toute $\varphi \in h(E, F)$, la relation $\varphi(\mu)(f) = \mu(f \circ \varphi)$ définit l'image $\varphi(\mu)$ de la mesure conique μ par φ; si μ est portée par A, $\varphi(\mu)$ est portée par $\overline{\varphi(A)}$.

4. Une mesure conique μ est dite *discrète* si elle est combinaison linéaire finie positive de mesures ε_x, où ε_x est définie par $\varepsilon_x(f) = f(x)$.

Proposition 1. — *Soit μ une mesure conique sur* E, *portée par* A.

1° *μ est limite de mesures coniques discrètes portées par* A.

2° *Lorsque* A *est convexe et faiblement complet, μ est limite de mesures coniques discrètes portées par* A *et de même résultante que μ.*

De façon plus précise, soit $(f_1, \ldots, f_n)$ une famille de n éléments de $h(E, R)$; il existe $(n+1)$ points x_j de A (n suffisent si les f_i sont $\geqq 0$) tels que, pour tout i, on ait $\mu(f_i) = \sum f_i(x_j)$; et lorsque A est convexe faiblement complet, on peut imposer en outre la condition $\sum x_i =$ résultante de μ.

Pour montrer le (1) on utilise l'image $f(\mu)$ de μ par l'application $f = (f_i)$ de E dans R^n.

Pour montrer le (2) on utilise le lemme 2 ci-dessous et le fait que toute mesure conique μ portée par un cône convexe faiblement complet a une résultante [c'est-à-dire un point r tel que $\mu(f) = f(r)$ pour tout $f \in L(E, R)$].

Lemme 2. — *Pour toute mesure conique μ sur* E, *et pour tout recouvrement fini de* E *par des cônes polyédraux* E_i, *il existe une famille finie de mesures coniques μ_i telles que μ_i soit portée par E_i et que $\mu = \sum \mu_i$.*

La proposition 1 est un outil commode qui permet de démontrer diverses propriétés des mesures coniques en les établissant d'abord pour les mesures discrètes; la proposition 3 en est un exemple :

Proposition 3. — *Soit* A *un cône convexe fermé de* E; *soit f une application linéaire s. c. s. de* A *dans* R; *et soit μ une mesure conique portée par* A *et de résultante r.*

Alors $f(r) = \mu(f)$ [où l'on pose $\mu(f) = \inf \mu(g)$, $g \in h(E, R)$, $g \geqq f$ sur A].

Proposition 4. — *Soit* X *un cône convexe faiblement complet de* E, *métrisable ou plus généralement limite projective d'une* suite *de cônes convexes localement compacts.*

Alors toute mesure conique μ portée par X *est localisable* (¹) *sur un compact de* X *(ce qui entraîne que μ est portée par son support* $S\mu$).

Corollaire 5. — *Si de plus* X *est saillant, μ est localisable sur tout chapeau* (²) *de* X *contenant la résultante de μ.*

Proposition 6. — *Soit* X *un cône convexe faiblement complet de* E. *Toute mesure conique μ portée par* X *est une intégrale de Daniell en ce sens que, pour toute suite (f_n) d'éléments de $h(E, R)$ qui, sur* X, *tend vers zéro en décroissant, on a* $\lim \mu(f_n) = 0$.

Proposition 7. — *Soit* $X \in \mathcal{S}$, *avec* X *limite projective d'une suite de cônes convexes faiblement compacts; soit μ une mesure conique portée par* X; *et soit* K *un chapeau de* X *contenant la résultante de μ.*

(μ est maximale) $\Leftrightarrow$ (toute localisation de μ sur K *est maximale sur* K).

Lorsque X *est métrisable, ceci équivaut encore à dire que μ est portée par les génératrices extrémales de* X *(en un sens facile à préciser).*

Construction de cônes $X \in \mathcal{S}$ sans génératrices extrémales.

Lemme 8. — *Soit* A *un espace localement compact, et* Φ *une famille d'applications s. c. s. de* A *dans* $[0, \infty]$, *contenant* $\mathcal{K}_+(A)$ *et anti-archimédienne*

dans le sens suivant :

$$\forall f \in \Phi, \quad \exists g \in \Phi, \quad \forall \varepsilon > 0, \quad \exists \varphi \in \mathcal{K}(\mathrm{A}) : \quad 0 \leq f - \varphi \leq \varepsilon g.$$

Désignons par $\mathfrak{M}_\Phi^+$ *le sous-cône convexe de* $\mathfrak{M}^+(\mathrm{A})$ *constitué par les* μ *telles que toute* $f \in \Phi$ *soit* μ*-intégrable.*

Alors $\mathfrak{M}_\Phi^+$ *est faiblement complet pour la topologie initiale associée aux applications* $\mu \to \mu(f)$ *de* $\mathfrak{M}_\Phi^+$ *dans* R *(où* $f \in \Phi$*).*

En outre, $\mathfrak{M}_\Phi^+$ *est héréditaire à gauche dans* $\mathfrak{M}^+(\mathrm{A})$, *donc il est réticulé pour son ordre propre, et ses éléments extrémaux sont de la forme* $k\,\varepsilon_x$.

Donc si Φ est telle que $\mathfrak{M}_\Phi^+ \neq \{0\}$ et que pour tout $x \in \mathrm{A}$, il existe $f \in \Phi$ telle que $f(x) \neq +\infty$, $\mathfrak{M}_\Phi^+$ est un cône réticulé de $\mathcal{S}$ sans génératrice extrémale.

Exemple. — Prenons $\mathrm{A} = [0, 1]$, et $\Phi =$ l'ensemble des f continues sur A et des f de la forme $x \to 1/|x - a|^\alpha$, où $a \in [0, 1]$ et $0 \leq \alpha < 1$.

Proposition 9. — *Il existe un cône* $\mathrm{X} \in \mathcal{S}$ *qui est réticulé pour son ordre propre, muni d'une base, n'a aucune génératrice extrémale, et est tel que toute mesure maximale* (¹) *sur* X *ait un support vide.*

Ce cône X est le cône $\mathfrak{M}_\Phi^+$ de l'exemple ci-dessus. Pour montrer que toute mesure maximale μ sur X a un support vide, on utilise la proposition 1 ainsi que la relation (¹) $\mu_x(f) = \hat{f}(x)$, où f est convexe et où μ_x est la mesure maximale de résultante x.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 37.

(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2123.

ESPACES FONCTIONNELS. — *Une propriété des espaces* $H^{s,p}$.

Note (*) de M. **Eliahu Shamir**, présentée par M. Jean Leray.

Soit $(x_1, \ldots, x_n) \in R^n$. On pose

$$x = (x_1, \ldots, x_{n-1}), \qquad t = x_n,\ R^n_+ = \{(x, t),\ t \geq 0\},\ R^n_- = \{(x, t),\ t \leq 0\}.$$

L'opérateur J^s_n est défini par

$$(1) \qquad [J^s_n u]^\wedge(\xi, \tau) = (1 + |\xi|^2 + \tau^2)^{\frac{s}{2}} u^\wedge(\xi, \tau) \quad (^1).$$

Soit $H^{s,p}(R^n)$, $s \geq 0$, $1 < p < \infty$, l'espace des fonctions u pour lesquelles

$$(2) \qquad \| u(x, t), R^n \|_{s,p} = \| J^s_n u(x, t), R^n \|_{L^p} < \infty \quad (^2).$$

Pour un domaine $D \subset R^n$, on pose

$$(3) \quad \| u(x, t), D \|_{s,p} = \inf_{u_1} \| u_1(x, t), R^n \|_{s,p}, \qquad u_1 \in H^{s,p}(R^n), \qquad u_1 = u \quad \text{dans D}.$$

Théorème. — *Si* $s \neq 1/p$ (mod 1) *alors pour tout* $u \in H^{s,p}(R^n)$.

$$(4) \qquad \| u(x, t), R^n \|_{s,p} \leq K[\| u(x, t), R^n_+ \|_{s,p} + \| u(x, t), R^n_- \|_{s,p}].$$

Il suffit d'établir (4) pour des fonctions $u \in C^\infty_0(R^n)$. Le cas $s \geq 1$ se réduit au cas $0 \leq s < 1$ parce que J^k_n, k entier, donne un isomorphisme de $H^{s+k,p}$ sur $H^{s,p}$. D'ailleurs (4) est trivial pour $s = 0$.

Considérons d'abord le cas $n = 1$. Il suffit d'établir, pour $f(t) \in C^\infty_0(R)$ $(R = R^1 = \{-\infty < t < \infty\})$,

$$\| D^s_t f(t), R \|_{L^p} \leq K \sum_{\pm} \| D^s_t f(t), R_\pm \|_{L^p}, \qquad s \neq \frac{1}{p}.$$

Mais les normes à droite sont équivalentes à $\| (D_t \pm i.0)^s f(t), R_\pm \|_{L^p}$ (³) où

$$((D_t \pm i.0)^s)^\wedge = (\tau \pm i.0)^s, \qquad (D^s_t)^\wedge = |\tau|^s.$$

En posant $g(t) = (D - i.0)^s f(t)$, on arrive à l'évaluation suivante :

$$(5) \qquad \| g(t), R \|_{L^p} \leq K[\| g(t), R_- \|_{L^p} + \| (D + i.0)^s (D - i.0)^{-s} g(t), R_+ \|_{L^p}].$$

Mais $(\tau + i.0)^s (\tau - i.0)^{-s} = (1 \text{ si } \tau > 0,\ e^{2\pi i s} \text{ si } \tau < 0)$, donc

$$(D + i.0)^s (D - i.0)^{-s} g(t) = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \left[e^{2\pi i s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\eta)}{t + i\varepsilon - \eta} d\eta - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\eta)}{t - i\varepsilon - \eta} d\eta \right].$$

On note qu'il suffit d'établir (5) pour des fonctions $g(t)$ pour lesquelles $g(t) = 0$ pour $t < 0$. Pour de telles fonctions, on introduit la transformation $Mg = [e^{t/p} g(e^t)]^\wedge$, qui diagonalise les opérateurs

$$\lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{g(\eta)}{t \pm i\varepsilon - \eta} d\eta,$$

donc l'opérateur $(D + i.0)^s (D - i.0)^{-s}$ aussi, et l'on démontre encore que pour celui-ci, si $s \neq 1/p$, l'inverse du facteur de diagonalisation est un multiplicateur dans L^p (⁵).

Le cas $n > 1$. — Soit $u(x, t) \in C_0^\infty(R^n)$. On peut choisir u_+, u_- tel que

(6) $u_\pm(x, t) = u(x, t)$ dans $R_\pm^n$, $u_\pm \in C_0^k(R^n)$, $\| u_\pm, R^n \|_{s,p} \leq K \| u, R_\pm^n \|_{s,p}$ [4].

Le cas 1-dimensionnel et (3) impliquent

$$\| J_1^s u(x, t), R \|_{L^p} \leq K \sum_\pm \| J_1^s u_\pm(x, t), R \|_{L^p} \qquad (K \text{ indépendant de } x).$$

Notons que pour définir $J_1^s v(x, t)$ $(v = u, u_+)$ on peut utiliser la transformation de Fourier par rapport à (x, t), ou par rapport à t seulement, sans qu'il n'y ait de différence. En intégrant par rapport à x on obtient

$$(7) \qquad \| J_1^s u(x, t), R^n \|_{L^p} \leq K \sum_\pm \| J_1^s u(x, t), R^n \|_{L^p}.$$

D'autre part (6) entraîne, pour t fixe,

$$\Delta_x^{\frac{s}{2}} u(x, t) = \Delta_x^{\frac{s}{2}} u_+(x, t), \quad (t \geq 0); \qquad \Delta_x^{\frac{s}{2}} u(x, t) = \Delta_x^{\frac{s}{2}} u_-(x, t), \quad (t \leq 0);$$

où $(\Delta_x^{s/2})^\wedge = |\xi|^s$. Donc

$$(8) \qquad \left\| \Delta_x^{\frac{s}{2}} u(x, t), R^n \right\|_{L^p} \leq \sum_\pm \left\| \Delta_x^{\frac{s}{2}} u_\pm(x, t), R^n \right\|_{L^p}.$$

Les facteurs $(1 + \tau^2)^{s/2}(1 + \tau^2 + |\xi|^2)^{-s/2}$, $|\xi|^s(1 + \tau^2 + |\xi|^2)^{-s/2}$ étant des multiplicateurs dans L^p (Michlin), on peut remplacer les normes à droite dans (7) et (8) par $\| J_n^s u_\pm, R^n \|_{L^p}$. De même, on a

$$\| J_n^s u, R^n \|_{L^p} \leq K \left\| \left(\Delta_x^{\frac{s}{2}} + J_1^s \right) u, R^n \right\|_{L^p} \leq K \left[\left\| \Delta_x^{\frac{s}{2}} u, R^n \right\|_{L^p} + \| J_1^s u, R^n \|_{L^p} \right].$$

On arrive aussi à

$$\| J_n^s u, R^n \|_{L^p} \leq K \sum_\pm \| J_n^s u_\pm, R^n \|_{L^p}.$$

Ce qui, en se rappelant (6), donne (4).

COROLLAIRE. — *Pour* $0 < s < 1/p$, *l'extension* $\tilde{u}$ $[\tilde{u}(x, t) = 0$ *pour* $t < 0]$ *d'une fonction* $u(x, t) \in H^{s,p}(R^n)$ *appartient à* $H^{s,p}(R^n)$. *Pour* $1/p < s < 1$, $u \in H^{s,p}(R)$ *si et seulement si* $u(x, 0) = 0$. *On voit facilement que c'est aussi le cas pour tout domaine* $D \subset R^n$ *d'un bord assez régulier, et que ceci démontre une conjecture de Lions-Magenes* [6], *qui ont obtenu le même résultat pour les espaces* $W^{s,p}$ [7].

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) $u^\wedge(\xi, \tau)$ désigne la transformation de Fourier de $u(x, t)$.

(2) $\| u(x, t), D \|_{L^p} = \left[\int_0 |u(x, t)|^p \, dx \, dt \right]^{1/p}$.

(3) J. PEETRE, *Comm. Pure App. Math.*, 14, 1961, p. 711 et *Annali di Pisa* (sous presse).

(4) $u_\pm \in C_0^k$, k suffisamment grand.

(5) E. SHAMIR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3621.

(6) J. L. LIONS et E. MAGENES, *Annali di Pisa*, 15, 1961, p. 311-326.

(7) Les résultats de cette Note seront inclus dans une Thèse préparée à l'Université Hébraïque de Jérusalem sous la direction de M. S. Agmon.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Limites fines « à la frontière » dans la théorie axiomatique du potentiel de M. Brelot.* Note (*) de M. **Kohur Gowrisankaran**, présentée par M. Paul Montel.

On étend dans la théorie axiomatique des fonctions harmoniques et surharmoniques de M. Brelot, quelques théorèmes fondamentaux sur les limites fines à la frontière de Martin donnés dans le cas classique par Mlle Naïm et J. L. Doob.

1. Soit Ω un espace de Hausdorff localement compact avec base dénombrable d'ouverts. On suppose données sur les ouverts des fonctions réelles finies continues dites harmoniques satisfaisant aux axiomes 1, 2, 3' et D ([1]), enfin l'existence dans Ω de deux fonctions harmoniques > 0 non proportionnelles, ce qui entraîne l'existence d'un potentiel > 0 (fonction surharmonique > 0 dont la plus grande minorante harmonique est 0).

On rappelle que R_φ^E où φ est une fonction réelle ≥ 0 sur $E \subset \Omega$, désigne l'enveloppe inférieure des fonctions hyperharmoniques ≥ 0 dans Ω, majorant φ sur E; et pour toute fonction f réelle sur Ω, $\hat{f}$ désigne la limite inférieure en chaque point. On sait que $\hat{R}_\varphi^E$ est hyperharmonique.

On note H^+ (resp. $H_{x_0}^+$) l'ensemble des fonctions harmoniques ≥ 0 dans Ω (resp. égales à 1 en x_0 fixé) et l'on y prend la topologie de la convergence uniforme locale (qui rend $H_{x_0}^+$ compact). Soit Δ_1 l'ensemble des fonctions minimales de $H_{x_0}^+$ (c'est-à-dire des points extrémaux de $H_{x_0}^+$ dans l'espace des différences de fonctions de H^+). On sait que toute fonction $u(y)$ de H^+ admet une représentation unique $\int w(y)\, d\mu_u(w)$, où μ_u est une mesure ≥ 0 de Radon sur $H_{x_0}^+$ ne chargeant que Δ_1 (qui est un G_δ dans $H_{x_0}^+$). On dit u-p.p. dans le sens de « sauf sur un ensemble de μ_u mesure nulle (sur Δ_1) ».

Δ_1 va jouer le rôle d'une frontière de Ω. Nous allons étendre des résultats de Naïm ([4]) et Doob ([2]) relatifs à la frontière de Martin d'un espace de Green en utilisant des compléments de ([1]) dans R. M. Hervé ([3]).

2. Effilement et limite fine. — Lemme 1. — *Si $h \in \Delta_1$, $E \subset \Omega$, $\hat{R}_h^E$ vaut h, 0 ou un potentiel > 0.*

Définition. — *Un ensemble $E \subset \Omega$ est dit effilé en $h \in \Delta_1$ si $R_h^E \neq h$.*

Théorème. — *Les complémentaires dans Ω des ensembles effilés en $h \in \Delta_1$ forment un filtre (noté F_h).*

Les notions de lim., lim. sup. ou inf. selon F_h seront dites « fines ».

3. Propriétés. — Théorème 2. — *Si v est surharmonique > 0 dans Ω et $h \in \Delta_1$, v/h admet selon F_h une limite égale à $\inf_{y \in \Omega} v(y)/h(y)$.*

Corollaire. — *Si $h \in \Delta_1$, $h' \in \Delta_1$, $h \neq h'$, il n'y a pas sur Ω, de filtre plus fin à la fois que F_h et $F_{h'}$.*

THÉORÈME 3. — *L'ensemble* $\mathcal{E}_E$ *des points de* Δ_1 *où* $E \subset \Omega$ *est effilé est l'intersection de* Δ_1 *avec un ensemble* - K_σ *de* $H^+_{x_0}$; *de plus* $\mu_u(\mathcal{E}_E)$ *est nul si et seulement si* $R^E_u = u$ $(u \in H^+)$.

COROLLAIRE. — *Si* $u \in H^+$, *la plus grande minorante harmonique de* $\hat{R}^E_u$ *vaut* $\int \varphi(y)\, d\mu^E_u(y)$ *où* μ^E_u *est la restriction de* μ_u *à l'ensemble* $\Delta_1 - \mathcal{E}_E$. *Donc* $\hat{R}^E_u$ *est un potentiel si et seulement si* $\mu_u(\Delta_1 - \mathcal{E}_E) = 0$.

CONSÉQUENCE. — THÉORÈME 4. — *Si* v *est un potentiel,* $u \in H^+$ $(u > 0)$, v/u *admet une limite fine nulle aux points de* Δ_1, *u-p.p.*

THÉORÈME 5. — *Soit* $E \subset \Omega$ *non effilé en* $h \in \Delta_1$ *et f une fonction réelle sur* E. *On considère la lim. sup. fine* λ *de f en h sur* E (*c'est-à-dire, la lim. sup. selon la trace* F^E_h *de* F_h *sur* E). *Alors il existe* $E_1 \subset E$ *non effilé en h et tel que f admette la limite fine sur* E_1 *en h* (*c'est-à-dire tende vers* λ *selon* $F^{E_1}_h$).

THÉORÈME 6 (Principe de minimum). — *Soit* $u \in H^+$, $u > 0$ *et* v *surharmonique dans* Ω, *telle que* v/u *soit bornée inférieurement. Supposons que pour tout* $h \in \Delta_1$, *sauf aux points d'un ensemble de* μ_u*-mesure intérieure nulle, il existe un ensemble non effilé* E_h *en h tel que* $\limsup_{F^{E_h}_h} v/u \geqq 0$. *Alors* $v \geqq 0$.

COROLLAIRE. — *Pour h fixé* > 0 *de* H^+ *et* $u \in H^+$, *la condition que* u/h *admette une limite fine nulle h-p.p. équivaut à ce que* inf(u, h) *soit un potentiel et aussi à ce que u ne majore aucune fonction harmonique* > 0 *dont le quotient par h est borné.*

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) M. BRELOT, *Lectures on Potential theory* (*T. I. F. R.*, Bombay, 1960); *Séminaire de Théorie du Potentiel*, 2, Paris, 1958, p. 1-01.

(2) J. L. DOOB, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 293.

(3) R. M. HERVÉ, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962, p. 415.

(4) L. NAÏM, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 183.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la forme canonique d'un tenseur mixte du second ordre.* Note (*) de M. **Teodor Hangan**, transmise par M. Henri Villat.

Étant donné, sur une variété analytique réelle V_n, un champ de tenseurs mixtes de second ordre h on trouve des conditions dans lesquelles l'annulation du tenseur de Nijenhuis associé à h est une condition nécessaire et suffisante pour que le champ h puisse être réduit à sa forme canonique jordanienne dans des coordonnées locales.

Soit V_n une variété analytique réelle, sur laquelle est défini un champ analytique de tenseurs mixtes de second ordre h. Pour chaque point $x \in V_n$, $h(x)$ définit un endomorphisme de l'espace T_x tangent à V_n en x qu'on désigne toujours avec $h(x)$. Aux racines $\lambda(x)$, $\mu(x)$, ..., $\tau(x)$ supposées réelles de l'équation caractéristique $\varphi_x(\rho)$ de $h(x)$ correspond une décomposition de T_x en somme directe de sous-espaces,

$$T_x = \sum_{\lambda(x)} T_x^{\lambda(x)},$$

où, par exemple, $T^x_{\lambda(x)} = \{ \nu \mid \nu \in T_x, (h(x) - \lambda(x)\,1)^l(\nu) = 0 \}$, l étant la multiplicité de $\lambda(x)$ et 1 désignant l'endomorphisme identique de T_x. Nous supposons que le nombre de racines différentes est constant sur V_n et qu'en même temps la forme canonique jordanienne de l'endomorphisme $h(x)$ varie d'un point à l'autre de V_n seulement en ce qui concerne les valeurs des racines. En repères quelconques définis pour les points x d'un voisinage $U \subset V_n$ par n vecteurs $\mu_a(x)$, $a = 1, 2, \ldots, n$ le tenseur de Nijenhuis associé au champ h a les composantes H^a_{bc} données par la formule

$$(1) \qquad 4 H^a_{bc} = h^a_f \partial_{[b} h^f_{c]} - h^f_{[b} \partial_{|f|} h^a_{c]} - h^a_f h^f_e w^e_{bc} - h^e_b h^f_c w^a_{ef} + h^a_f h^e_{.c} w^f_{b]e},$$

où h^a_b sont les composantes de h dans les repères considérés, ∂_b représente la dérivée Pfaffienne dans la direction du champ μ_b et w^a_{bc} représentent les composantes de la parenthèse de Poisson $[\mu_b, \mu_c]$.

Si l'on choisit des repères locaux tels que la matrice $h^a_b(x)$ se réduise à la forme canonique jordanienne, on peut déduire de la formule (1) le

Théorème 1. — *L'annulation du tenseur de Nijenhuis* $H(x)$, $x \in V_n$ *associé au champ* h *est une condition suffisante pour que les distributions de sous-espaces tangents* $T_x^{\lambda(x)}$, $T_x^{\mu(x)}$, ..., $T_x^{\tau(x)}$ *soient intégrables.*

Décomposons le tenseur de Nijenhuis $H(x)$ en « composantes pures » $H^\lambda_{\mu\nu}(x)$ relatives à la décomposition de l'espace T_x suivant les racines différentes de $\varphi_x(\rho)$.

En remplaçant $H(x)$ par les tenseurs $H^\lambda_{\mu\nu}(x)$ ($\lambda \neq \mu$, $\lambda \neq \nu$) dans l'énoncé du théorème 1, la condition du théorème devient aussi nécessaire. Le théorème reste valable aussi dans le cas des racines complexes sur V_n

supposée analytique complexe. Il permet de réduire le problème de la recherche de coordonnées locales dans lesquelles $h(x)$ prenne la forme canonique jordanienne, au cas d'une seule racine distincte λ de $\varphi_x(\rho)$.

Considérons dans ce cas le champ de tenseurs $k = h - \lambda . 1$.

Soit $E_x^p = \{ v \mid v \in T_x, (k(x))^p (v) = 0 \}$ et soit r le plus petit entier tel que $E_x^r = T_x$.

En supposant que

$$(2) \qquad \dim \frac{E_x^{p+1}}{E_x^p} = \dim \frac{E_x^p}{E_x^{p-1}} = \delta \qquad (p = 1, \ldots, r-1)$$

pour les points x d'un voisinage U de V_n nous pouvons choisir des repères tels que $k(x)$ admette comme composantes non nulles seulement

$$k_{a_1+s\delta}^{a_1+(s+1)\delta} = 1 \qquad (a_1 = 1, \ldots, \delta; s = 0, 1, \ldots, r-2),$$

On obtient de la formule (1) la forme suivante des composantes K_{bc}^a du tenseur de Nijenhuis associé au champ k :

$$4 K_{bc}^a = - w_{b+\delta,c+\delta}^a + w_{b,c+\delta}^{a-\delta} + w_{b+\delta,c}^{a-\delta} - w_{bc}^{a-2\delta}.$$

De cette formule on déduit le

THÉORÈME 2. — *Si le champ h admet une seule racine multiple λ et les conditions* (2) *sont satisfaites, l'annulation du tenseur de Nijenhuis* K *associé au champ $k = h - \lambda . 1$ est une condition nécessaire et suffisante pour que le champ h puisse être réduit à la forme canonique jordanienne en coordonnées locales sur V_n.*

Si λ est une constante, on peut remplacer dans l'énoncé du théorème K par H.

A partir du polynome $\varphi_x(\rho)$ de l'endomorphisme $h(x)$ on peut construire, dans un système quelconque de coordonnées, les projecteurs $P_\lambda, P_\mu, \ldots, P_\tau$ ($P_\lambda(x) : T_x \to T_x^{\lambda(x)}$) qui correspondent aux racines $\lambda(x), \mu(x), \ldots, \tau(x)$ de l'équation $\varphi_x(\rho) = 0$. On peut donc former en coordonnées quelconques les tenseurs $H_{\mu\nu}^\lambda$, les restrictions $h_\lambda(x), h_\mu(x), \ldots, h_\tau(x)$ de $h(x)$ aux sous-espaces $T_x^{\lambda(x)}, T_x^{\mu(x)}, \ldots, T_x^{\tau(x)}$ et donc les tenseurs $K_\lambda, K_\mu, \ldots, K_\tau$ de Nijenhuis associés aux champs $k_\lambda, k_\mu, \ldots, k_\tau$.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Application du principe de Whittaker au lissage local par polynomes.* Note (*) de M. **Michel Ritout**, transmise par M. Léopold Escande.

Le critère d'approximation de Whittaker qui fait intervenir explicitement le concept de régularité est appliqué à l'ajustement d'une suite de points par des polynomes. Il s'introduit un paramètre de lissage qui confère à la méthode une grande souplesse.

1. Définition du lissage ou ajustement au sens de Whittaker. — Dans tout ce qui suit, nous supposerons que les abscisses sont équidistantes.

Le principe bien connu de Whittaker consiste à remplacer la suite expérimentale v_n par une suite y_n qu'on aurait observée si l'expérience avait été sans erreurs accidentelles. Pratiquement, on réalise le maximum de la probabilité *a posteriori* que les y_n proviennent d'une expérience idéale (sans erreurs accidentelles). On rappelle ([1]) que, finalement, on est amené à faire

$$\text{Minimum}\,(\lambda^2 S + F),$$

avec

F, somme des carrés des résidus :

$$F = \sum_n (y_n - v_n)^2;$$

S, mesure de la rugosité de la suite y_n, ce sera le plus souvent :

$$S = \sum_n (\Delta^k y_n)^2; \quad (^2)$$

λ^2, paramètre arbitraire qu'on appellera « poids du lissage » par rapport à l'approximation.

2. Application au lissage local par polynomes. — Soit donc à réaliser l'ajustement de la valeur brute v_0 de la suite

$$\ldots v_{-k} \ldots v_{-1}, \quad v_0, \quad v_1 \ldots v_k \ldots$$

a. Considérons les $2m + 1$ valeurs brutes :

$$v_{-m}, \quad v_{-m+1}, \quad \ldots, \quad v_{-1}, \quad v_0, \quad v_1, \quad \ldots, \quad v_{m-1}, \quad v_m$$

auxquelles on associe les abscisses

$$-m, \quad -m+1, \quad \ldots, \quad -1, \quad 0, \quad 1, \quad \ldots, \quad m-1, \quad m.$$

Nous représenterons la suite v_n dans l'intervalle $(-m, +m)$ par le polynome de degré $2p$:

$$P(x) \equiv a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_{2p} x^{2p}$$

qui réalise pour les $2m+1$ points ci-dessus :

$$\mathrm{Min}\,(\lambda^2 S + F),$$

avec

$$F = \sum_{k=-m}^{+m} (P_k - v_k)^2 \qquad \text{si} \quad P_k = P(k)$$

et

$$S = \left(\delta^3 P_{-m+\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\delta^3 P_{-m+\frac{3}{2}}\right)^2 + \ldots + \left(\delta^3 P_{m-\frac{1}{2}}\right)^2,$$

où δ est l'opérateur différence centrale.

Nous prendrons alors $y_0 = P(0) = a_0$.

b. Équations normales (³). — *Contribution de* F :

Si l'on pose $\Sigma_j = \sum_{k=-m}^{+m} k^j$ et $M_j = \sum_{k=-m}^{+m} k^j . v_k$, on obtient facilement :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial a_{2i}} = \Sigma_{2i}\, a_0 + \Sigma_{2i+2}\, a_2 + \ldots + \Sigma_{2i+2p}\, a_{2p} - M_{2i},$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial a_{2i+1}} = \Sigma_{2i+2}\, a_1 + \Sigma_{2i+4}\, a_3 + \ldots + \Sigma_{2i+2p}\, a_{2p-1} - M_{2i+1}.$$

Contribution de S : Si l'on se rappelle que

$$\delta^3 P_{k-\frac{1}{2}} = P_{k+1} - 3P_k + 3P_{k-1} - P_{k-2},$$

on obtient aisément

$$\delta^3 P_{k-\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{2p} a_n [(k+1)^n - 3k^n + 3(k-1)^n - (k-2)^n]$$

et

$$\delta^3 P_{-k+\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{2p} (-1)^{n+1} a_n [(k+1)^n - 3k^n + 3(k-1)^n - (k-2)^n].$$

Si l'on pose alors

$$s_{nj} = s_{jn} = 2\sum_{k=1}^{m} [(k+1)^j - 3k^j + 3(k-1)^j - (k-2)^j][(k+1)^n - 3k^n + 3(k-1)^n - (k-2)^n],$$

il vient

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial a_{2i}} = a_4\, s_{2i,4} + a_6\, s_{2i,6} + \ldots + a_{2p}\, s_{2i,2p},$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial a_{2i+1}} = a_3\, s_{2i+1,3} + a_5\, s_{2i+1,5} + \ldots + a_{2p-1}\, s_{2i+1,2p-1}.$$

Système des équations normales : En écrivant $(1/2)(\partial/\partial a_j)(\lambda^2 S + F) = 0$, on obtient un système d'ordre $2p+1$. Il est facile de voir qu'il se décom-

pose en deux systèmes. Comme nous ne nous intéressons qu'à la valeur de a_0, nous ne conserverons finalement que le système d'ordre $p+1$ suivant :

$$\begin{bmatrix} \Sigma_0 & \Sigma_2 & \Sigma_4 & \cdots & \Sigma_{2p} \\ \Sigma_2 & \Sigma_4 & \Sigma_6 & \cdots & \Sigma_{2p+2} \\ \Sigma_4 & \Sigma_6 & \Sigma_8+\lambda^2 s_{4,4} & \cdots & \Sigma_{2p+4}+\lambda^2 s_{4,2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots\cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \Sigma_{2p} & \Sigma_{2p+2} & \Sigma_{2p+4}+\lambda^2 s_{4,2p} & \cdots & \Sigma_{4p}+\lambda^2 s_{2p,2p} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_0 \\ a_2 \\ a_4 \\ \cdots \\ a_{2p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_0 \\ M_2 \\ M_4 \\ \cdots \\ M_{2p} \end{bmatrix}.$$

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) WHITTAKER et ROBINSON, *The Calculus of Observations.*

(2) I. J. SCHŒNBERG, *Contributions to the Problem of Approximation of Equidistant Data* (*Q. A. M.*, 4, n° 1).

(3) M. RITOUT, *Interpolation et Approximation* (Publications de l'Institut de Calcul numérique de Toulouse, *I. C. N.*, I 1 et *I. C. N. T.*, I 4).

(*Laboratoire de Physique mathématique, Faculté des Sciences, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *A propos des systèmes à une infinité d'inconnues, constitués par des équations linéaires dont les premiers membres apparaissent comme des développements divergents.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, transmise par M. Henri Villat.

La solution $y(x)$ de certains problèmes difficiles peut être cherchée par un développement en série procédant suivant des expressions connues $\psi_i(x)$ affectés de coefficients A_i inconnus, $y(x)$ étant supposée donnée, par exemple, pour une suite illimitée de valeurs $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_k, \ldots$. Il arrive fréquemment que les A_i devraient être trouvés tels qu'un développement de cette sorte soit divergent. Or, si l'on sait sommer, aujourd'hui, dans de nombreux cas, des séries divergentes *numériques*, on est généralement démuni devant des séries qui doivent rester, comme dans le cas présent, purement *littérales*. D'où l'intérêt, au moins provisoire, des procédures indiquées ci-après.

Pratiquement, on limitera à N le nombre des inconnues A_i, et le problème est de transformer chaque équation $\sum_1^N A_i\psi_i(x_k) \simeq y(x_k)$, de telle manière que, la divergence étant très atténuée, elles puissent se ramener encore à des équations linéaires explicites en A_i : la difficulté vient de ce que la méthode de sommation, quand elle est très efficace, fait entrer les A_i dans un ensemble d'où l'on ne peut plus les expliciter. Nous montrerons, dans un autre travail, comment tirer parti, néanmoins, d'une méthode classique de sommation, très puissante, lorsque $\psi_i(x) = x^i$. Nous nous proposons, présentement, d'utiliser seulement des procédures plus modestes laissant, après transformation, les inconnues linéaires en évidence. Il en existe, quand les ψ_i sont de signe alterné.

Ces procédures agissent en ralentissant la croissance trop rapide des $\psi_i(x_k)$. Mais notons bien qu'il ne suffit pas de ralentir, il faut, en ralentissant, ne pas introduire une allure *compliquée* qui aurait les mêmes effets désastreux (sinon plus) qu'une croissance trop rapide. Nous avons ainsi essayé la *transformation d'Euler*, qui ralentit par différentiation successive et par division par puissances de 2. C'est un ralentissement, en fait, trop fort, car on ne peut le doser et il introduit des irrégularités, et aussi trop faible, car il peut ne pas suffire. Aussi nous en sommes-nous tenu aux *moyennes de Frobenius*, ralentisseur léger et très neutre, consistant à remplacer la somme s_p des p premiers termes par la moyenne $(s_1 + s_2 + \ldots + s_p)/p$. On obtient ainsi, au lieu de l'équation :

(1) $$B_1 - B_2 + B_3 - B_4 + \ldots + (-1)^{N+1}B_N = \alpha,$$

(2) $$NB_1 - (N-1)B_2 + (N-2)B_3 - \ldots + 2(-1)^N B_{N-1} + (-1)^{N+1}B_N = N\alpha.$$

Si l'on s'était borné à résoudre le système proposé, limité au rang $i = N$, on aurait trouvé, au lieu des A_i, des valeurs A'_i trop petites, et d'autant

plus que i serait plus grand. L'équation (2) montre qu'avec le ralentissement de Frobenius, le terme A'_i sera multiplié par $N/(N-i+1)$, ce qui est une amélioration très insuffisante. On peut itérer la transformation, ce qui remplacera les rapports par leurs carrés : c'est plus efficace mais dénué de souplesse, car les équations n'ont pas, toutes, le même besoin de ralentissement. Proportionner le nombre des itérations au rang k de l'équation est beaucoup trop brutal, et, d'ailleurs, si la transformation est très neutre, elle n'en présente pas moins le grave inconvénient, si l'on itère notablement, d'acheminer la série vers sa somme avec une lenteur extraordinaire, à tel point que, si elle étouffe les oscillations, elle semble pratiquement conduire à une valeur fausse de cette somme [1]. Nous avons tenu compte, au mieux, de cette situation, en appliquant la transformation une fois seulement à la première équation, qui diverge moins vite, et deux fois aux suivantes, de sorte qu'on a à résoudre le système

$$
\begin{aligned}
&N\,\psi_1(x_1)\,A_1+(N-1)\,\psi_2(x_1)\,A_2+\ldots+2\psi_{N-1}(x_1)\,A_{N-1}+\psi_N(x_1)\,A_N=N\,y(x_1),\\
&N^2\psi_1(x_2)\,A_1+(N-1)^2\psi_2(x_2)\,A_2+\ldots+4\psi_{N-1}(x_2)\,A_{N-1}+\psi_N(x_2)\,A_N=N^2y(x_2),\\
&N^2\psi_1(x_3)\,A_1+(N-1)^2\psi_2(x_3)\,A_3+\ldots+4\psi_{N-1}(x_3)\,A_{N-1}+\psi_N(x_3)\,A_N=N^2y(x_3),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
&N^2\psi_1(x_N)\,A_1+(N-1)^2\psi_2(x_N)\,A_3+\ldots+4\psi_{N-1}(x_N)\,A_{N-1}+\psi_N(x_N)\,A_N=N^2y(x_N).
\end{aligned}
$$

Nous avons appliqué cette méthode, qui vaut quelles que soient les expressions alternées ψ_i, aux valeurs d'abscisse entière de la fonction $y=1/(x+1)$, à partir de $x=1$, et pour $\psi_i=(-1)^{i+1}x^i$, N ayant été essayé de la valeur 4 à la valeur 8. Les coefficients A_i devraient être égaux à 1. Voici les résultats :

$$
N=4\left\{\begin{array}{llll}
A'_1=\frac{4}{5}, & A'_2=\frac{23}{60}, & A'_3=\frac{11}{120}, & A'_4=\frac{1}{120},\\
A_1=\frac{93}{75}, & A_2=\frac{344}{225}, & A_3=\frac{77}{75}, & A_4=\frac{32}{75};
\end{array}\right.
$$

$$
N=5\left\{\begin{array}{lllll}
A'_1=\frac{5}{6}, & A'_2=\frac{163}{360}, & A'_3=\frac{101}{720}, & A'_4=\frac{1}{45}, & A'_5=\frac{1}{720},\\
A_1=1{,}187, & A_2=1{,}416, & A_3=0{,}973, & A_4=0{,}401, & A_5=0{,}110;
\end{array}\right.
$$

$$
N=6\left\{\begin{array}{llll}
A'_1=0{,}857, & A'_2=0{,}507, & A'_3=0{,}185, & A'_4=0{,}0391,\\
A'_5=0{,}00436, & A'_6=0{,}000198, & & \\
A_1=0{,}965, & A_2=1{,}176, & A_3=1{,}052, & A_4=0{,}458,\\
A_5=0{,}127, & A_6=0{,}0247; & &
\end{array}\right.
$$

$$
N=7\left\{\begin{array}{llll}
A'_1=0{,}878, & A'_2=0{,}557, & A'_3=0{,}231, & A'_4=0{,}0597,\\
A'_5=0{,}00921, & A'_6=0{,}000773, & A'_7=0{,}0000271, & \\
A_1=0{,}946, & A_2=0{,}954, & A_3=0{,}798, & A_4=0{,}478,\\
A_5=0{,}164, & A_6=0{,}0331, & A_7=0{,}00485; &
\end{array}\right.
$$

$$
N=8\left\{\begin{array}{llll}
A'_1=0{,}849, & A'_2=0{,}506, & A'_3=0{,}196, & A'_4=0{,}0492,\\
A'_5=0{,}0115, & A'_6=0{,}00161, & A'_7=0{,}000102, & A'_8=0{,}00000276,\\
A_1=0{,}837, & A_2=0{,}562, & A_3=0{,}268, & A_4=0{,}0879,\\
A_5=0{,}0200, & A_6=0{,}00321, & A_7=0{,}000365, & A_8=0{,}0000317.
\end{array}\right.
$$

Nous conclurons : d'abord, que le calcul brutal, sans ralentissement, donne, pour le premier coefficient, une valeur beaucoup moins erronée qu'on ne l'aurait craint; ensuite, que la transformation élève les premiers coefficients A_i à un ordre de grandeur raisonnable, et même les tout premiers à des valeurs très approchées; enfin, qu'il y a un optimum, la transformation n'ayant plus qu'un bien faible effet utile quand le nombre des termes devient important; ce qu'on pouvait prévoir, les premiers coefficients, les seuls qu'on puisse espérer obtenir avec une approximation raisonnable, figurant alors, dans les équations, presque dans les mêmes conditions qu'en l'absence de toute transformation. L'optimum est atteint pour quelques termes conservés seulement, ici, pour $N = 7$. Les trois premiers coefficients diffèrent alors assez peu de leur valeur théorique.

L'exemple choisi a été assez sévère, les ψ conduisant à une divergence notable; avec une divergence moindre, nous avons obtenu des résultats bien plus frappants.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) *Cf.* P. VERNOTTE, *Publ. Scient. et techn. Min. Air*, n° NT 45.

ÉCONOMÉTRIE. — *Contribution à la théorie de l'oligopole visqueux.* Note (*) de M. **Philippe Sentis**, présentée par M. René Perrin.

Nous allons étudier un marché sur lequel interviennent n agents économiques qui y vendent un même produit. Chacun de ces agents adopte une stratégie caractérisée par le prix de vente unitaire du produit, soit P_i ($1 \leq i \leq n$) pour le vendeur i. L'ensemble des stratégies des vendeurs peut être représenté dans un espace à n dimensions par un point P de coordonnées P_i (point stratégique des vendeurs). La clientèle répond en fixant les quantités q_i achetées aux différents commerçants. Nous admettrons que cette réponse globale résulte de l'accumulation d'une multiplicité de réponses élémentaires, chaque consommateur prenant selon les circonstances la décision d'acheter à tel ou tel, ou de s'abstenir.

Si, pour une réponse élémentaire, on indique en chaque point de l'espace quelle décision correspond à ce système de prix, cela revient à faire un régionnement en domaines où sont adoptées respectivement les décisions

D_0 ne rien acheter,
D_1 acheter au vendeur 1,
. . . .
D_i acheter au vendeur i,
D_n acheter au vendeur n.

Une détermination plus précise de ces différentes régions consiste à se donner les équations de leurs frontières communes. Après une étude critique à base de recherche psychométrique je propose trois modèles que je désignerai par la suite au moyen des lettres T, A, P. Dans tous trois la région D_0 est limitée par les plans $P_i = a_i$.

La frontière entre les régions D_i et D_j a pour équation :

dans le modèle T :

$$P_i - P_j = a_i - a_j;$$

dans le modèle A :

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{a_i}{a_j};$$

dans le modèle P :

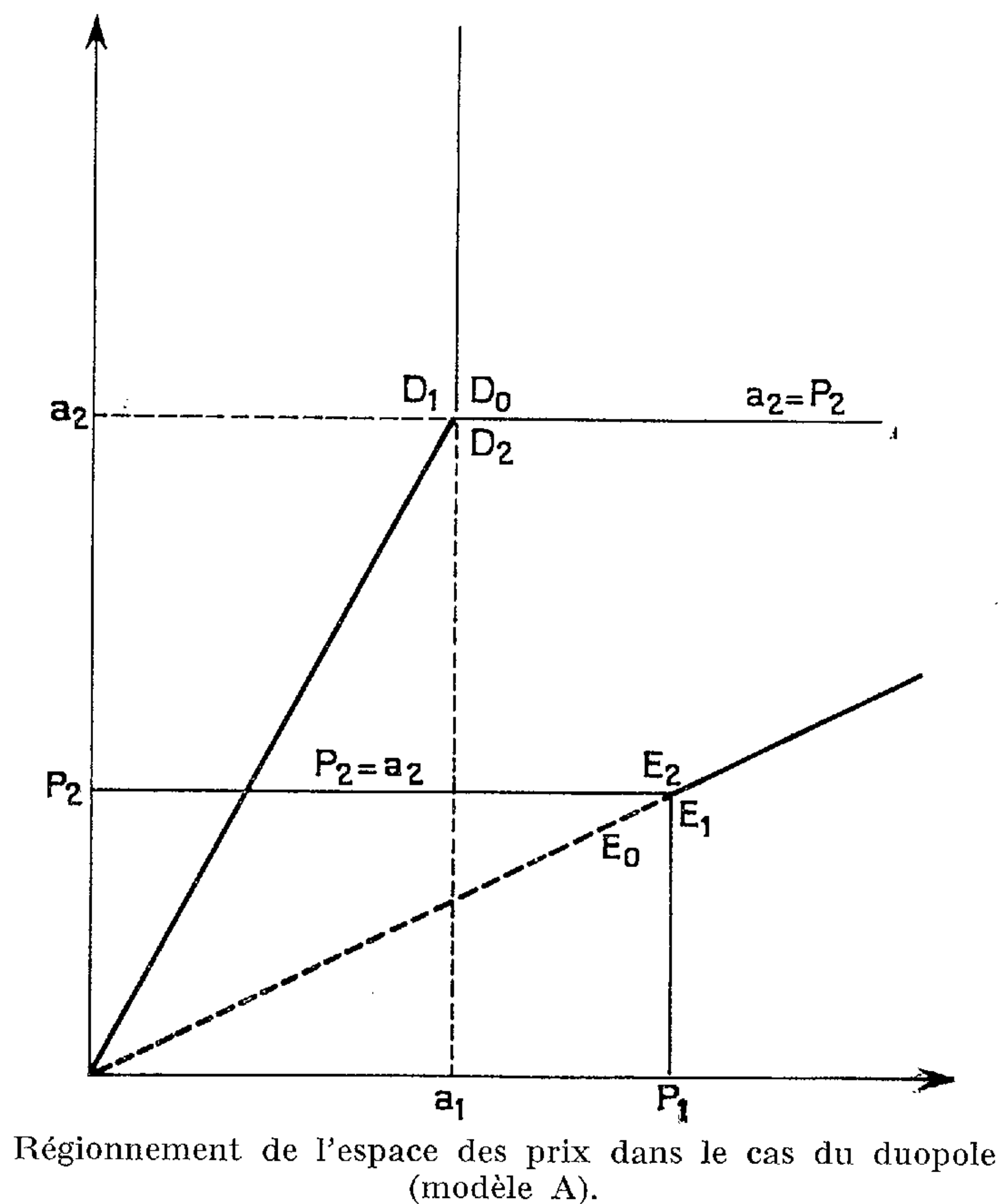
$$\frac{(P_i - P_j)^2}{C_j P_i - C_i P_j} = \frac{(a_i - a_j)^2}{C_j a_i - C_i a_j};$$

en posant pour simplifier

$$\frac{C_i}{a_i - a_k} = \frac{C_j}{a_j - a_k} \quad \text{si } a_k \text{ est le petit des } a_i.$$

Dans tous les cas le régionnement est complètement déterminé par la donnée du point A de coordonnées a_i. Ce point pour lequel le sujet est

dans l'hésitation absolue entre toutes les solutions possibles, peut être appelé son « point de Buridan ». La décision résulte donc des positions respectives du point stratégique des vendeurs et du point de Buridan du client. Quand le point stratégique des vendeurs reste fixe et qu'on fait varier le point de Buridan de l'acheteur, la décision dépend de la place du point de Buridan par rapport à un régionnement E_0, E_1, ..., E_n déterminé dans l'espace des prix par le point stratégique des vendeurs.



Régionnement de l'espace des prix dans le cas du duopole (modèle A).

Si dans les équations écrites ci-dessus nous considérons les P_i comme des données et les a_i comme les variables, nous avons les équations des frontières de ce nouveau régionnement. La théorie précédente peut s'étendre à un groupe de biens substituables.

Si nous étudions un ensemble de consommateurs, le point de Buridan décrit un nuage, que nous appellerons nuage représentatif du marché.

Si l'on désigne par μ la densité du nuage représentatif d'un marché, les ventes des différents agents économiques sont exprimées par les formules

. . . .

$$q_i = \int_{E_i} \mu \, dv,$$

. . . .

Le domaine d'intégration E_i (et par suite la valeur que le calcul donne pour q_i quand on connaît μ) dépend du choix du modèle mathématique.

On peut choisir entre les différents modèles grâce aux élasticités de substitution entre les différents biens; on retrouve la formule d'Hotelling dans le cas du modèle T et des formules analogues dans le cas des modèles A et P, on a :

$$\text{pour T} : \quad \frac{\partial q_i}{\partial P_j} = \frac{\partial q_j}{\partial P_i};$$

$$\text{» A} : \quad P_j \frac{\partial q_i}{\partial P_j} = P_i \frac{\partial q_j}{\partial P_i};$$

$$\text{» P} : \quad (P_j - 2P_k) \frac{\partial q_i}{\partial P_j} = (P_i - 2P_k) \frac{\partial q_j}{\partial P_i}.$$

Comme ces formules sont susceptibles de confrontation avec l'expérience, il sera possible de voir laquelle est le mieux vérifiée et par suite lequel des trois modèles doit être considéré comme le meilleur.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Des oscillations tridimensionnelles dans un canal à houle. Calcul approché du déplacement des particules liquides relatif au mouvement sans transport de masse.* Note (*) de M. **Pierre Gaillard**, transmise par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit un type d'oscillations du liquide avec surface libre, dont nous donnons ci-après quelques propriétés générales, et nous avons explicité l'équation cartésienne de la surface libre, approchée au second ordre inclusivement par rapport aux cambrures. Nous expliciterons ici, avec les notations de [1] le déplacement des particules relatif au mouvement sans transport de masse.

Pour ce type de mouvement, les composantes (x_s, y_s, z_s) du vecteur déplacement $\overrightarrow{\mathrm{M}}_s(x_0, y_0, z_0, t)$ ont pour expression

$$
\begin{aligned}
x_s = x_0 & - \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \rho_{1j}}{\mathrm{sh}\,\mu_j h} \sin w_{1j} \cos u_{2j}\, \mathrm{ch}\, u_{3j} \\
& + \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j^2 \mu_{1j}}{8\,\mathrm{sh}^2 \mu_j h} \sin 2w_{1j} \Big\{ \rho_{1j}^2 - \rho_{2j}^2\, \mathrm{ch}\, 2u_{3j} + \cos 2u_{2j} \left[1 - \frac{3\,\mathrm{ch}\, 2u_{3j}}{2\,\mathrm{sh}^2 \mu_j h} \right] \\
& \qquad - \nu_j^2 \frac{1 + 2\rho_{1j}^2 - 2\rho_{2j}^2\, \mathrm{ch}\, 2\mu_j h}{2\nu_j^2\, \mathrm{ch}\, 2\mu_{1j} h - g\mu_{1j}\, \mathrm{sh}\, 2\mu_{1j} h}\, \mathrm{ch}\, 2\mu_{1j}(z_0 + h) \Big\} \\
& + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j=1} \frac{a_j a_k}{8\,\mathrm{sh}\,\mu_j h\, \mathrm{sh}\,\mu_k h} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \sin w_{1jk} \cos u_{2jk} \\
\nu_j \neq \nu_k \quad \Big| \quad & \times \Big\{ + \sum_{\varepsilon_3} \left[- \frac{\mu_{1j}\nu_j + \mu_{1k}\nu_k}{\tau_{1jk}} \Psi_{1jk}\, \mathrm{ch}\, u_{3jk} + \sigma_{1jk} \Phi_{1jk}\, \mathrm{ch}\, \Gamma_{jk}(z_0 + h) \right] \\
\begin{matrix} \nu_j = \nu_k \\ \mu_j \neq \mu_k \end{matrix} \quad \Big| \quad & \qquad + \sum_{\varepsilon_3} \left[- \frac{\Psi_{jk}}{2}\, \mathrm{ch}\, u_{3jk} + \pi_{1jk}\, \mathrm{ch}\, \Gamma_{jk}(z_0 + h) \right] \sigma_{1jk} \\
\begin{matrix} \nu_j = \nu_k \\ \mu_j = \mu_k = \mu \end{matrix} \quad \Big| \quad & \qquad + \left[- \frac{\Psi_{1jk}}{2}\, \mathrm{ch}\, 2\mu(z_0 + h) - \frac{\Psi_{2jk}}{2} + \Omega_{ijk}\, \mathrm{ch}\, \Gamma_{jk}(z_0 + h) \right] \sigma_{1jk} \Big\} \\
& + \frac{\partial \Phi_{\mathrm{F}}}{\partial x_0}(x_0, y_0, z_0, t),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
y_s = y_0 & - \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \rho_{2j}}{\mathrm{sh}\,\mu_j h} \cos w_{1j} \sin u_{2j}\, \mathrm{ch}\, u_{3j} \\
& + \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \mu_{2j}}{8\,\mathrm{sh}^2 \mu_j h} \sin 2u_{2j} \Big\{ \rho_{2j}^2 - \rho_{1j}^2\, \mathrm{ch}\, 2u_{3j} \\
& \qquad + \cos 2w_{1j} \left[1 - \frac{3\,\mathrm{ch}\, 2u_{3j}}{2\,\mathrm{sh}^2 \mu_j h} \right] + \frac{l_{2j} \nu_j^2\, \mathrm{ch}\, 2\mu_{2j}(z_0 + h)}{g\mu_{2j}\, \mathrm{sh}\, 2\mu_{2j} h} \Big\} \\
& + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k}{8\,\mathrm{sh}\,\mu_j h\, \mathrm{sh}\,\mu_k h} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cos w_{1jk} \sin u_{2jk}
\end{aligned}
$$

$$\begin{array}{l|l}
\nu_j \neq \nu_k & \times\Big\{+\sum_{\varepsilon_3}\Big[-\frac{\mu_{2j}\nu_j+\varepsilon_1\varepsilon_2\mu_{2k}\nu_k}{\tau_{1jk}}\Psi_{jk}\operatorname{ch} u_{3jk}+\sigma_{2jk}\Phi_{1jk}\operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z_0+h)\Big] \\
\nu_j=\nu_k,\ \mu_j\neq\mu_k & +\sum_{\varepsilon_3}\Big[-\frac{\Psi_{jk}}{2}\operatorname{ch} u_{3jk}+\pi_{1jk}\operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z_0+h)\Big]\sigma_{2jk} \\
\nu_j=\nu_k,\ \mu_j=\mu_k=\mu & +\Big[-\frac{1}{2}\Psi_{1jk}\operatorname{ch}2\mu(z_0+h)-\frac{1}{2}\Psi_{2jk}\Omega_{1jk}\operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z_0+h)\Big]\sigma_{2jk}\Big\}
\end{array}$$

$$+\frac{\partial\Phi_F}{\partial y_0}(x_0,\,y_0,\,z_0,\,t),$$

$$z_s=z_0+\sum_{j=1}^{n}\frac{a_j}{\operatorname{sh}\mu_j h}\cos w_{1j}\cos u_{2j}\operatorname{sh} u_{3j}$$

$$+\sum_{j=1}^{n}\frac{a_j^2\mu_j}{8\operatorname{sh}^2\mu_j h}\Big\{\operatorname{sh}2u_{3j}\Big[1+\cos 2w_{1j}\Big(\rho_{2j}^2+\frac{3\cos 2u_{2j}}{2\operatorname{sh}^2\mu_j h}\Big)+\rho_{1j}^2\cos 2u_{2j}\Big]$$

$$+\rho_{1j}\nu_j^2\frac{1+2\rho_{1j}^2-2\rho_{2j}^2\operatorname{ch}2\mu_j h}{2\nu_j^2\operatorname{ch}2\mu_{1j}h-g\mu_{1j}\operatorname{sh}2\mu_{1j}h}\cos 2w_{1j}\operatorname{sh}2\mu_{1j}(z_0+h)$$

$$-\frac{l_{2j}\nu_j^2\cos 2u_{2j}}{g\mu_j\operatorname{sh}2\mu_{2j}h}\operatorname{sh}2\mu_{2j}(z_0+h)\Big\}$$

$$+\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j-1}\frac{a_j a_k}{8\operatorname{sh}\mu_j h\operatorname{sh}\mu_k h}\sum_{\varepsilon_1\varepsilon_2}\cos w_{1jk}\cos u_{2jk}$$

$$\begin{array}{l|l}
\nu_j \neq \nu_k & \times\Big\{+\sum_{\varepsilon_3}\Big[\frac{\mu_j\nu_j+\varepsilon_1\varepsilon_2\mu_k\nu_k}{\tau_{1jk}}\Psi_{jk}\operatorname{sh} u_{3jk}-\Gamma_{jk}\Phi_{1jk}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}(z_0+h)\Big] \\
\nu_j=\nu_k=\nu,\ \mu_j\neq\mu_k & +\sum_{\varepsilon_3}\Big[\sigma_{3jk}\frac{\Psi_{jk}}{2}\operatorname{sh} u_{3jk}-\Gamma_{jk}\pi_{1jk}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}(z_0+h)\Big] \\
\nu_j=\nu_k,\ \mu_j=\mu_k=\mu & +\quad[\mu\Psi_{1jk}\operatorname{sh}2\mu(z_0+h)-\Gamma_{jk}\pi_{1jk}\operatorname{sh}\Gamma_{jk}(z_0+h)]\Big\}
\end{array}$$

$$+\frac{\partial\Phi_F}{\partial z_0}(x_0,\,y_0,\,z_0,\,t).$$

Dans ces formules, le symbole $\sum_{\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3}$ désigne la somme des termes obtenus en donnant aux paramètres ε_1, ε_2, ε_3 les valeurs ± 1. Un terme précédé de ce symbole engendre ainsi $2^3 = 8$ termes distincts.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 47.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Répartition transversale de la pression statique dans la couche limite turbulente divergente.* Note (*) de M. **Jean-François Roy**, présentée par M. Roger Brard.

Les études théoriques de la couche limite turbulente divergente négligent généralement la variation normale de la pression statique au travers de la couche et ne se préoccupent pas des exigences qui conditionnent son équilibre transversal. Les résultats expérimentaux qui sont présentés ici montrent que les termes qui interviennent dans cet équilibre sont effectivement petits, mais cet aspect de la question n'en présente pas moins un certain intérêt.

La veine de soufflerie où ont été faites les expériences ([1]) est constituée par un cylindre prolongé par un divergent de révolution dans lequel la couche limite, qui se produit sur la paroi même de la veine, finit par décoller. La couche dont l'épaisseur représente en moyenne le 1/10 du diamètre de l'écoulement se comporte sensiblement comme une couche limite plane. La répartition transversale de la pression statique a été mesurée dans un plan méridien, de section en section, la sonde étant déplacée radialement de la paroi jusqu'à l'axe. La figure 1 montre les réslutats obtenus, la pression étant ramenée dans chaque section à la pression sur l'axe.

L'effet de la courbure des lignes de courant est le premier facteur à envisager dans la discussion de ces résultats. L'équation intrinsèque qui conditionne l'équilibre transversal du mouvement ([2]) fait apparaître explicitement cet effet de courbure :

$$\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{p}{\rho}+\overline{q_n'^2}\right)+\left(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}+q^2\right)\frac{\partial\theta}{\partial s}+\frac{\partial\overline{q_s' q_n'}}{\partial s}+2\,\overline{q_s' q_n'}\,\frac{\partial\theta}{\partial n}=0. \tag{1}$$

L'estimation des ordres de grandeur respectifs des différents termes intervenant dans cette équation montre que $\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}$ (anisotropie) est négligeable devant q^2 et que, sauf peut-être au voisinage immédiat de la paroi ou près du décollement, les termes en $\overline{q_s' q_n'}$ (cisaillement) sont petits relativement au terme en $\overline{q_n'^2}$.

L'équation (1) se réduit donc approximativement dans la couche à

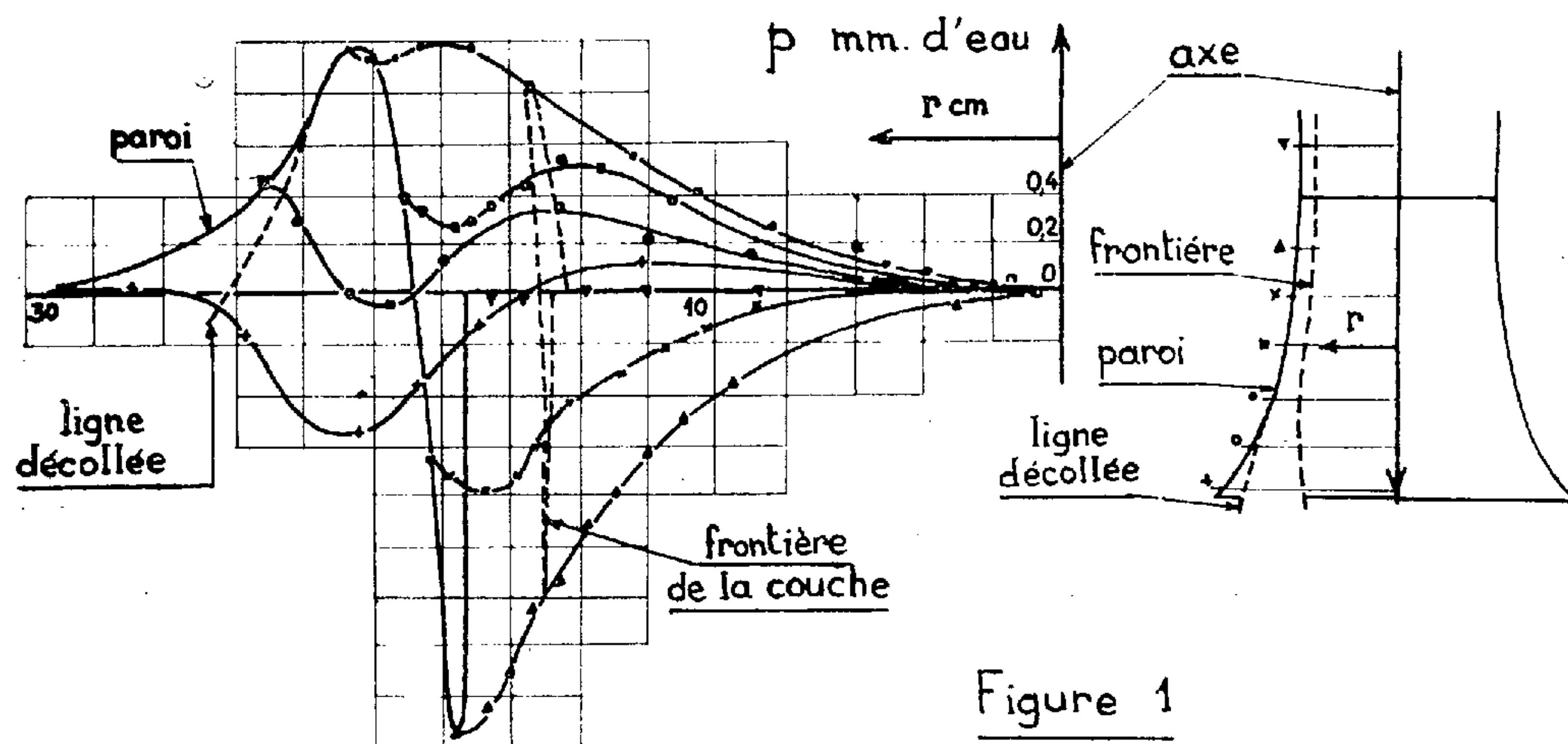
$$\frac{\partial p}{\partial n}+\frac{\partial\rho\overline{q_n'^2}}{\partial n}+\rho q^2\frac{\partial\theta}{\partial s}=0, \tag{2}$$

tandis qu'à l'extérieur de la couche elle s'écrit

$$\frac{\partial p}{\partial n}+pq^2\frac{\partial\theta}{\partial s}=0. \tag{3}$$

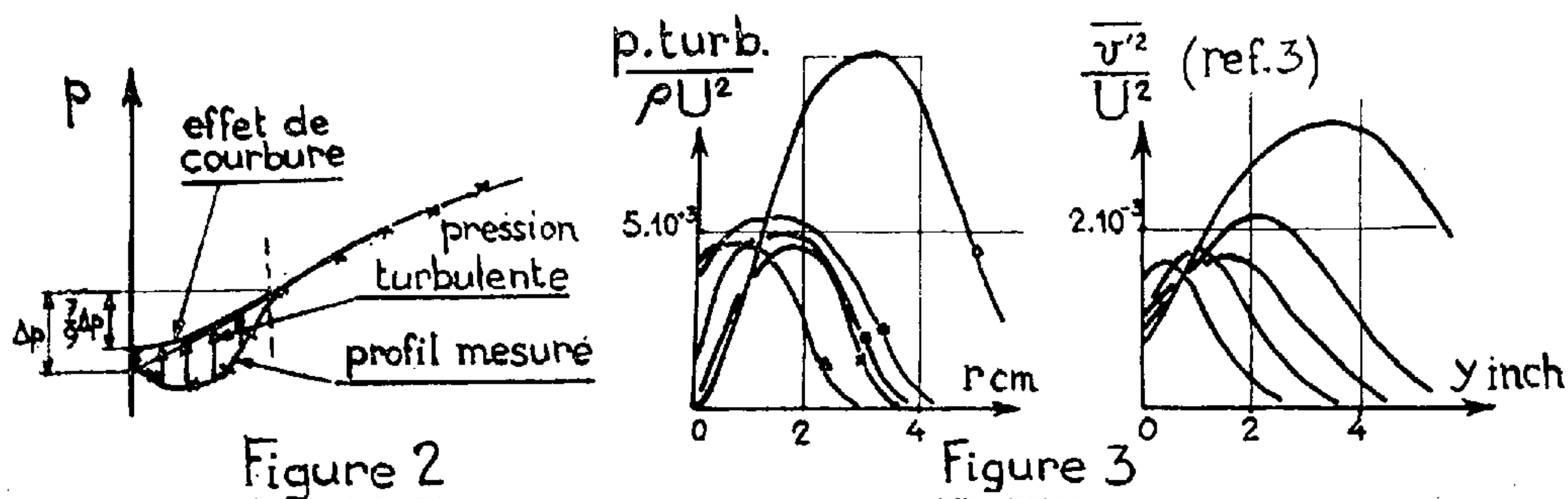
Dans l'écoulement extérieur, les variations de pression observées correspondent à l'effet de courbure $\rho q^2\,(d\theta/ds)$. Et en prolongeant ces profils de pression dans la couche limite par leur tangente à la frontière de la couche,

on obtient une première approximation de l'effet de courbure dans la couche. Cette approximation suppose la courbure et la vitesse constantes transversalement. Une correction peut lui être apportée en admettant une loi de vitesse en puissance 1/7; l'effet de courbure global au travers de la



couche se réduit alors aux 7/9 de ce qu'il était précédemment. Cette correction est suffisamment faible pour qu'il ne soit pas essentiel de discuter des deux hypothèses sur lesquelles elle repose.

La différence entre le profil ainsi obtenu dans la couche limite et celui qui résulte de la mesure ne peut être attribuée qu'à un effet de la turbu-



lence (*fig.* 2); *a priori*, celle-ci peut intervenir soit en influençant le résultat donné par la sonde qui ne correspondrait plus exactement à la pression statique, soit en influençant directement la répartition de la pression statique. Sans exclure nécessairement la première de ces éventualités, le fait que le profil mesuré est toujours inférieur au profil correspondant à l'effet de courbure prouve que la deuxième éventualité est certainement en cause; la turbulence se traduit localement par une pression qui, au vu de l'équation (2), devrait correspondre à la tension normale de Reynolds $\rho\overline{q_n'^2}$.

Les profils de cette « pression turbulente » déduits des résultats de la figure 1 sont rapprochés sur la figure 3 de ceux que Schubauer (³) a obtenus pour la tension normale $\overline{v'^2}$ dans des conditions comparables, par mesure directe au fil chaud. Qualitativement, l'accord est satisfaisant si ce n'est une légère différence au voisinage de la paroi qui provient vraisemblablement de la négligence des deux termes de courbure lorsqu'on substitue l'équation (2) à l'équation (1). Par contre, du point de vue quantitatif, les valeurs maximales obtenues ici sont en moyenne deux fois plus grandes.

L'équation (1) sur laquelle est basée cette discussion fait en toute rigueur intervenir la variation de la pression selon une courbe (n) et non selon un rayon; il a été vérifié que le fait d'assimiler l'un à l'autre ne faussait pas sensiblement les résultats précédents et ne pouvait expliquer le désaccord quantitatif observé.

Ces résultats prouvent donc que la turbulence crée effectivement une pression locale à laquelle s'adapte la pression statique de telle façon, en particulier, que la somme de ces pressions équilibre l'effet de courbure. Il ne semble pas cependant que cette « pression turbulente » corresponde au seul terme $\rho\overline{q_n'^2}$ ce qui, d'un point de vue physique, n'est pas surprenant.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(¹) J.-F. Roy, *Contribution à l'étude du décollement de la couche limite turbulente. Thèse de 3e cycle*, I. M. S. T., Marseille, 1960).

(²) J.-F. Roy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 4420.

(³) Schubauer-Klebanoff, *Recherche sur le décollement de la couche limite turbulente* (*N. A. C. A.*, T. N. 3133, 1950).

(*Bassin d'Essais des Carènes, Paris.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la transformation de Schottky à la détermination des écoulements incompressibles périodiques simples à travers une grille droite infinie, avec déphasage constant égal à $2k\pi/N$ entre ailettes successives.* Note (*) de M. **Jacques Leclerc**, présentée par M. Robert Mazet.

Supposant effectuée la transformation $Z = e^{2\pi z/Nt}$ du plan physique (z) dont l'axe imaginaire a la direction du front de la grille de pas t, la transformation canonique de Schottky $\zeta(Z)$ des feuillets, tous identiques, de la surface de Riemann $Z(z)$ telle que l'origine et le point à l'infini soient conservés fournit une surface analogue dont les feuillets, tous identiques, sont entaillés chacun par N arcs d'un même cercle, égaux et également distants.

Un seul nombre, la valeur commune θ des arcs frontières, caractérise l'aire de Schottky. Les homologues ζ_i des bords de fuite sont alors des points situés sur un même bord de chaque arc frontière, se déduisant l'un de l'autre par rotation de $2\pi/N$ autour de l'origine O. $F(\zeta)$ désignant le potentiel d'écoulement, la condition de Joukowsky s'exprime simplement dans le plan (ζ) par $F'(\zeta)_{\zeta=\zeta_i} = 0$ ($i = 1, 2, \ldots, N$).

Si l'on pose $\log\zeta = i\xi$, $\xi(Z)$ représente le potentiel d'écoulement uniforme autour des trous de la surface de Riemann (Z), dont la seule singularité est un tourbillon d'intensité (-1) situé à l'origine, de sorte que les frontières du domaine de Schottky se déterminent très commodément par la méthode analogique de la cuve Pérès-Malavard ([1]).

La fonction $\zeta(z)$, définissant la transformation de Schottky du domaine d'écoulement physique autour d'une grille de segments rectilignes de calage $\alpha^\star$ et de pas relatif ε, s'exprime simplement dans le cas où N est pair ($N = 2N'$) (cas auquel on peut toujours se ramener) par

$$2\pi\, e^{-i\alpha^\star}\frac{z - z''}{t} = \cos\alpha^\star \operatorname{argch}\frac{\sin N'\xi}{\sin N'\theta} + N'\xi\sin\alpha^\star - \pi\left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{\sin\alpha^\star}{2}\right).$$

La valeur θ dans ce cas s'obtient en écrivant que $z(\xi)$ est singulier aux bords d'attaque (z'' désigne l'affixe d'un bord de fuite).

L'expression du potentiel des circulations, égales à Γ, servant à la définition des sillages est

$$\frac{\Gamma}{2\pi}\left(N'\xi - \arccos\frac{\cos N'\xi}{\cos N'\theta}\right).$$

Faisons maintenant, dans le cas d'une grille de profils quelconques, la transformation homographique $z(\zeta)$ définie par $z = \operatorname{tg}\xi/2$, $\zeta = i$ étant amené dans le domaine d'écoulement. Les frontières du nouveau domaine sont constituées par des segments rectilignes d'extrémités z_j, alignés sur l'axe réel.

Les potentiels complexes de perturbation s'obtiennent alors, à une solution de Neumann uniforme près, en composant des intégrales abéliennes $\int_{M_0}^{M} R(z, u)\,dz$ où

$$u^2 = \pi_j(z - z_j) = (z - z_1)(z - z_2)\ldots(z - z_{2N}).$$

Les z_j sont points de ramification d'ordre 2 et les segments frontières sont lignes de passage de la surface de Lüroth. Les seules singularités sont logarithmiques et coïncident avec les tourbillons libres z_0. Ces intégrales sont donc hyperelliptiques de 3e espèce et de la forme

$$\int_0^z \frac{P_{N-1}(z, z_0)\cos(\omega t + \varphi)}{(z - z_0)\sqrt{-\pi_j(z - z_j)}}\,dz,$$

où $P_{N-1}(z, z_0)$ est un polynome en z de degré $N - 1$ au plus. Une telle fonction représente un potentiel d'écoulement dès que P_{N-1} est réel, si z_0 est un point frontière : elle pourra donc également représenter en partie principale une solution de Neumann. Pour la périodicité envisagée, la vitesse complexe dans le plan (ξ), relative à la somme des N intégrales telles que ci-dessus considérée comme potentiel complexe, a pour expression

$$\frac{1}{\sqrt{\cos^2 N'\theta - \cos^2 N'\xi}}\left\{\lambda\cos[p(\xi_0 - \xi) + \omega t + \psi] + \frac{N'\sqrt{\cos^2 N'\theta - \cos^2 N'\xi_0}}{\sin N'(\xi - \xi_0)}\cos[p(\xi_0 - \xi) + \omega t + \varphi]\right\}$$
$$(\text{où}\quad p + k = N').$$

En choisissant les constantes λ et ψ pour que la variation du potentiel de $-i\infty$ à $i\infty$ sur l'axe imaginaire soit nulle, les circulations polaires et les périodes cycliques autour des frontières respectives d'où se sont détachés les tourbillons $\xi = \xi_0 + (2j\pi/N)$ sont respectivement égales à $\pm 2\pi\cos[\omega t + \varphi + (2jk\pi/N)]$.

La vitesse complexe dans (ξ) relative à la solution de Neumann uniforme telle que la vitesse normale aux frontières soit de la forme $V(\xi)\cos[\omega t + \varphi + (2jk\pi/N)]$, $V(\xi)$ étant périodique de période $2k\pi/N$, a pour expression

$$\int_{\gamma_i^+} d\xi' \frac{V(\xi')}{\sqrt{\cos^2 N'\theta - \cos^2 N'\xi}}\left\{\lambda\cos[p(\xi' - \xi) + \omega t + \psi] + \frac{N'\sqrt{\cos^2 N'\theta - \cos N'\xi'}}{\sin N'(\xi - \xi')}\cos[p(\xi' - \xi) + \omega t + \varphi]\right\}.$$

γ_i^+ désigne un arc frontière décrit dans le sens $+$; λ et ψ sont des fonctions (réelles) de ξ'.

Dans le cas d'une configuration déformée de la grille, q désignant le niveau de cette déformation d'ailleurs quelconque, un développement en

série de q des potentiels précédents peut être calculé commodément connaissant, au moyen de la cuve analogique, la modification des arcs frontières de l'aire canonique suivant q. Cette méthode est intéressante pour introduire l'effet de la circulation stationnaire Γ dans la détermination des forces aérodynamiques instationnaires, effet évalué théoriquement selon des voies différentes, d'abord par Shoiri ([2]), puis tout récemment et de façon rigoureuse par G. S. Samoïlovitch ([3]). On traite ici le problème dans l'aire canonique variable. On trouve que la vitesse de perturbation contient, en général, un terme en $q\Gamma$ calculable.

Des calculs sont actuellement en cours pour une grille de segments rectilignes avec $N = 8$.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) *The use of rheoelectrical analogies in aerodynamics* (*Agardograph* 18, août 1956).

([2]) Jumpei Shioiri, *Transactions of the Japan Society of Aeronautical Engineering*, 1, n° 1, 1958.

([3]) G. S. Samoïlovitch, *Mathématiques et Mécanique appliquées* (U. R. S. S.), 26, n° 1, janvier-février 1962.

(*Direction Résistance des Structures de l'O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux.*)

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude des écoulements supercritiques dans des canaux coudés.* Note (*) de MM. **Fabien Sananes** et **Turhan Acatay**, transmise par M. Léopold Escande.

L'écoulement à grande vitesse dans un canal de section rectangulaire coudé en plan entraîne une surélévation de la ligne d'eau sur la berge extérieure. Il s'agit de relier les caractéristiques principales de cette surélévation : hauteur et emplacement, aux paramètres géométriques du canal : R, rayon de courbure; b, largeur du canal; I, pente du fond, et aux paramètres hydrauliques : débit Q et nombre de Froude F_0.

De nombreuses théories ont été élaborées, mais une étude expérimentale est nécessaire pour définir les limites d'application de chacune d'elles.

L'expérience montre que la considération de la force centrifuge ou la théorie des fluides tournants donnent des résultats convenables dans le cas des écoulements lents, mais sont inutilisables dans le domaine des écoulements supercritiques.

Deux autres théories basées sur l'assimilation de l'écoulement à une oscillation sinusoïdale ou sur la concentration de l'écoulement en deux filets liquides sur chacune des berges [1] caractérisent la surélévation par les valeurs suivantes :

hauteur :

$$h_{\max} = \frac{h_0 + v_0^2 b}{Rg};$$

emplacement :

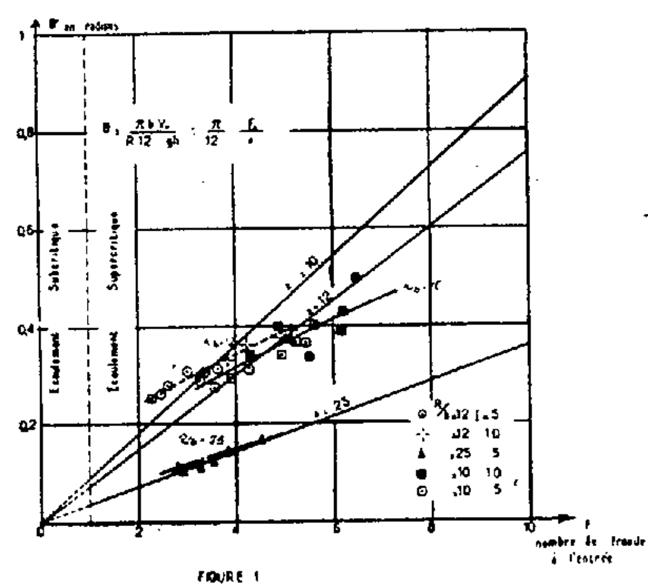
$$\theta = \frac{\pi b}{R\sqrt{12}} F_0; \qquad \theta = \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{F_0^2 - 1}}{\frac{R}{b} + 0,5}.$$

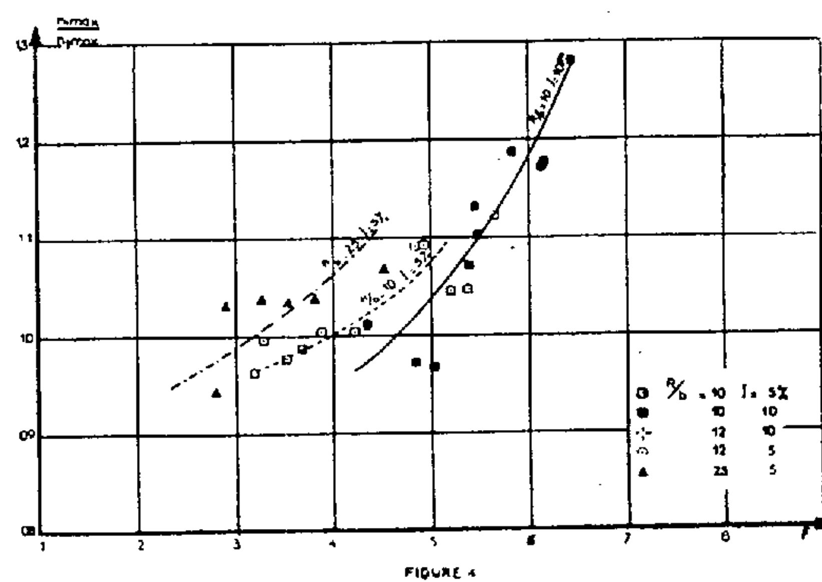
Nos essais et ceux de M. Poggi [2] ont montré que ces résultats sont satisfaisants pour les canaux à faible courbure ($R/b \geqslant 25$), mais pour les canaux à forte courbure, il y a un nombre de Froude critique dépendant de l'écoulement à l'entrée et de la rugosité du canal (*fig.* 1).

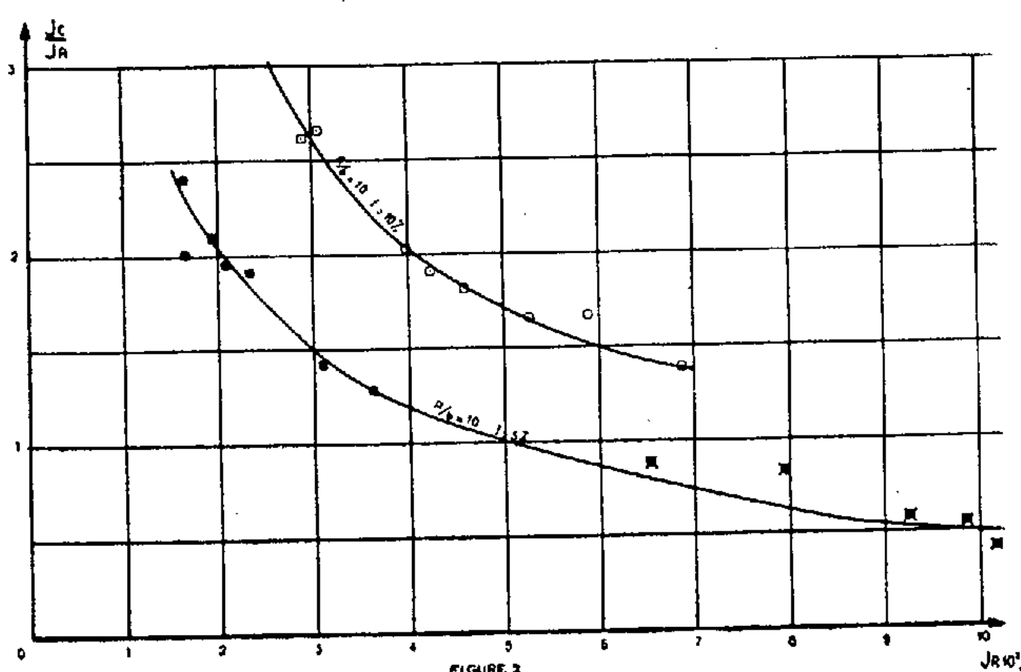
Enfin, la méthode dite des « fronts d'onde » établie à partir de l'hypothèse d'un canal horizontal avec un écoulement de fluide parfait permet d'obtenir non seulement les profils transversaux et longitudinaux de la surface libre, mais encore la répartition des vitesses dans chaque section.

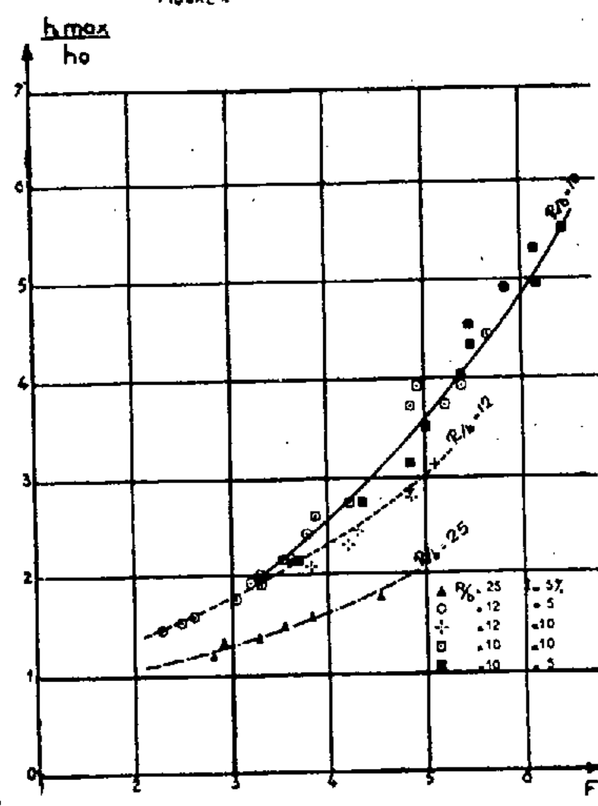
Dans le cas d'un canal à pente $I \neq 0$, nous avons défini expérimentalement une pente globale de pertes de charge dans le coude J_c. La variation de cette pente en fonction de F_0 ou de la pente de la partie rectiligne J_R est donnée (*fig.* 2). Nous avons ainsi mis en évidence trois régimes d'écoulement dans un coude de 90° :

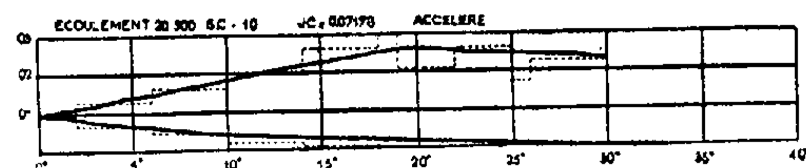
$J_c < I$ (régime accéléré),
$J_c = I$ (régime uniforme),
$J_c > I$ (régime retardé).

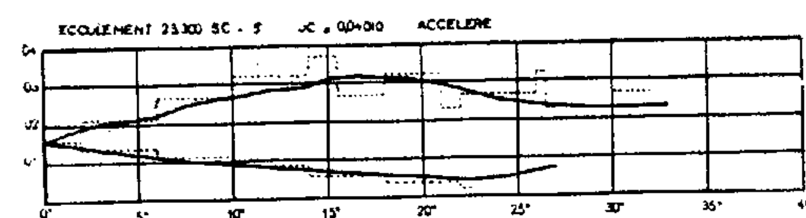


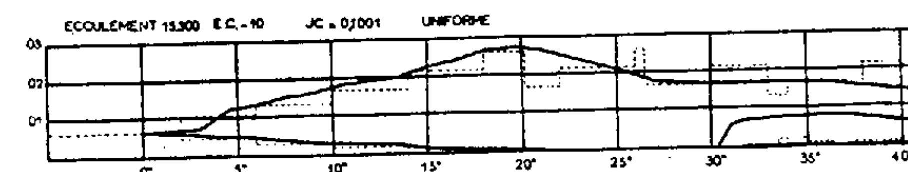


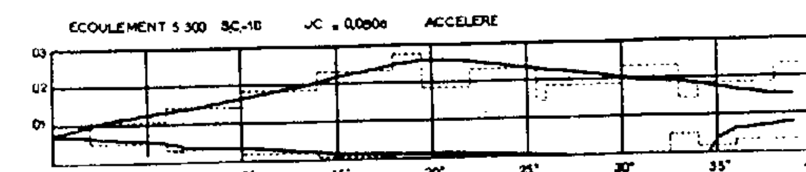


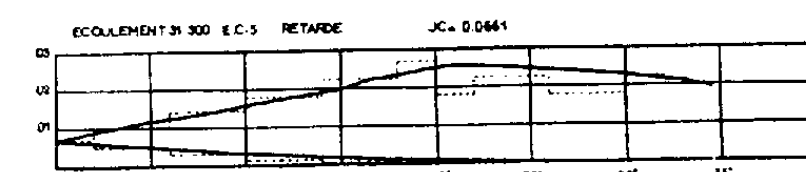


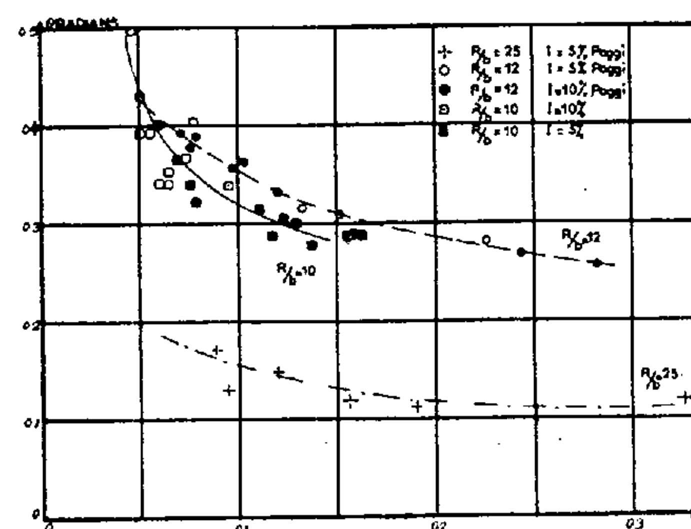












Ce n'est que dans le cas du régime uniforme que la méthode des caractéristiques donne de très bons résultats. Pour les autres régimes, la méthode fournit pour les surélévations maximales des hauteurs plus grandes que l'expérience, et des emplacements plus en amont (*fig.* 3).

Bien plus, l'expérience nous a permis de mettre en évidence le fait que la deuxième surélévation maximale pouvait être plus grande que la première. Sur la figure 4, nous avons tracé les variations de h_1/h_2 en fonction de F_0.

L'influence de la pente du fond et de la courbure du canal est nettement visible et l'on trouve $h_1/h_2 < 1$ si $J_R \leqq I/2$ (régime suffisamment accéléré).

Sur les figures 5 et 6, nous avons porté les résultats expérimentaux des hauteurs et emplacements des surélévations pour mettre en évidence l'influence du paramètre R/b d'une part, et de la rugosité d'autre part, car le canal pour lequel $R/b = 10$ est plus lisse que les autres.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) *High Velocity Flow in open Channels*, 116, 1951 (*Symposium A. S. C. E.*).

(2) Poggi, *Les courants rapides dans les canaux en courbe* (*Energia Electrica*, mai 1956).

HYDRAULIQUE. — *Sur la hauteur de remontée capillaire dans un assemblage de sphères identiques.* Note de MM. **Charles-Sébastien Gerber** et **Daniel Manry**, présentée par M. Léopold Escande.

Exposé d'une méthode permettant le calcul de la hauteur de remontée capillaire dans un milieu poreux composé de sphères identiques.

On exprime généralement la hauteur de remontée capillaire dans un milieu poreux sous la forme

$$h = \chi \frac{A \cos\theta}{D g \Delta\rho},$$

A, θ, D, g, $\Delta\rho$ désignant respectivement la tension superficielle, l'angle de contact liquide-solide, le diamètre moyen, l'accélération de la pesanteur et la différence de densité liquide-gaz. χ, paramètre sans dimension, dépend en particulier de la porosité η et de la composition granulométrique. Pour un assemblage de sphères de même diamètre, Carman a proposé la relation suivante :

$$\chi = \frac{6(1-\eta)}{\eta}.$$

En étudiant l'équilibre du fluide contenu dans la zone capillaire, on obtient pour divers assemblages systématiques de nouvelles valeurs de χ.

a. Système hexagonal compact ou rhomboédrique (*fig.* 1 et 2). — Nous supposons que le raccordement du ménisque se fait le long d'un cercle horizontal (C) avec un angle θ constant et considérons l'élément unitaire dont la répétition donne l'assemblage considéré : c'est un prisme hexagonal de côté D et de hauteur $D\sqrt{2/3}$ séparant deux plans diamétraux horizontaux consécutifs.

Pour le plan de côté $z = (D/2)\cos a$, la composante verticale Fz de la force capillaire équilibre le poids π du liquide, et

$$Fz + \pi = -3\pi DA \sin a \sin(a+\theta) + S\eta\rho g \frac{3\sqrt{3}}{2} D^2 h = 0.$$

Pour éliminer a, nous remplacerons Fz par sa valeur moyenne $\overline{Fz}$ sur l'intervalle $D\sqrt{2/3}$, erreur maximale ainsi commise sur h. Avec des billes de 1,15 mm de diamètre, l'essai de divers liquides tensioactifs nous a conduits à une valeur h minimale de 3,7 cm, d'où une erreur de 2,5 % paraissant acceptable dans l'étude de ces phénomènes.

Tous calculs effectués, on obtient

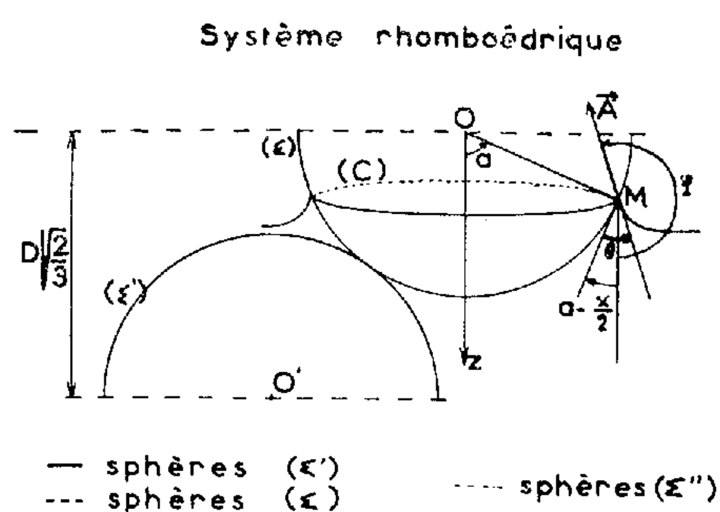
$$h = \frac{2\pi\sqrt{2}}{3} \frac{A\cos\theta}{DS\eta\rho g},$$

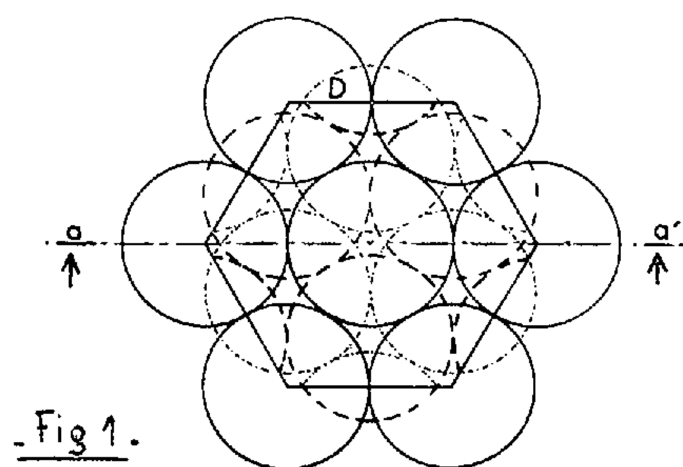
avec

$$\eta = 0,2593, \qquad \text{d'où} \qquad \chi = \frac{11,42}{S}.$$

b. Le même raisonnement, appliqué aux assemblages systématiques ci-après, conduit aux valeurs suivantes de χ :

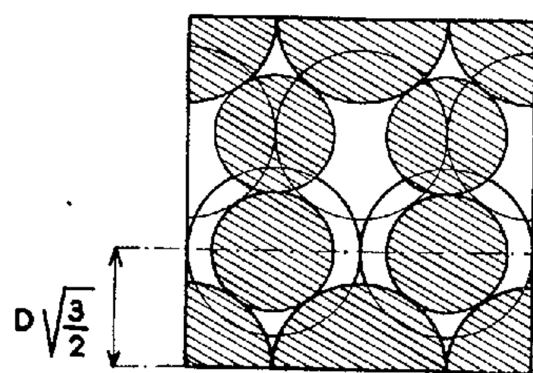
Mode d'assemblage.	η.	χ.
Système cubique simple	0,4764	$\frac{4,38}{S}$
» » centré	0,3198	$\frac{9,62}{S}$
» orthorombique	0,3954	$\frac{6,13}{S}$



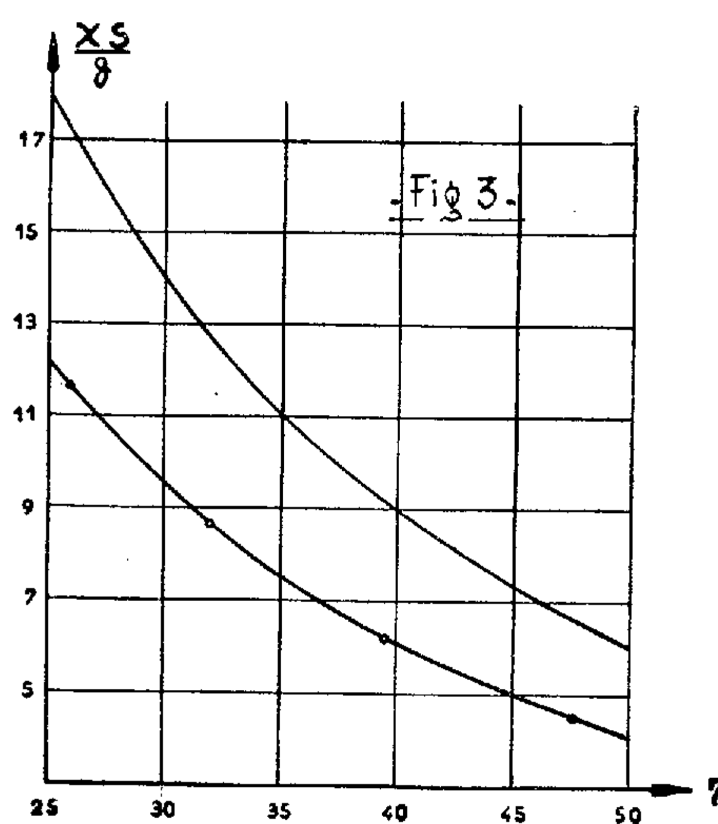


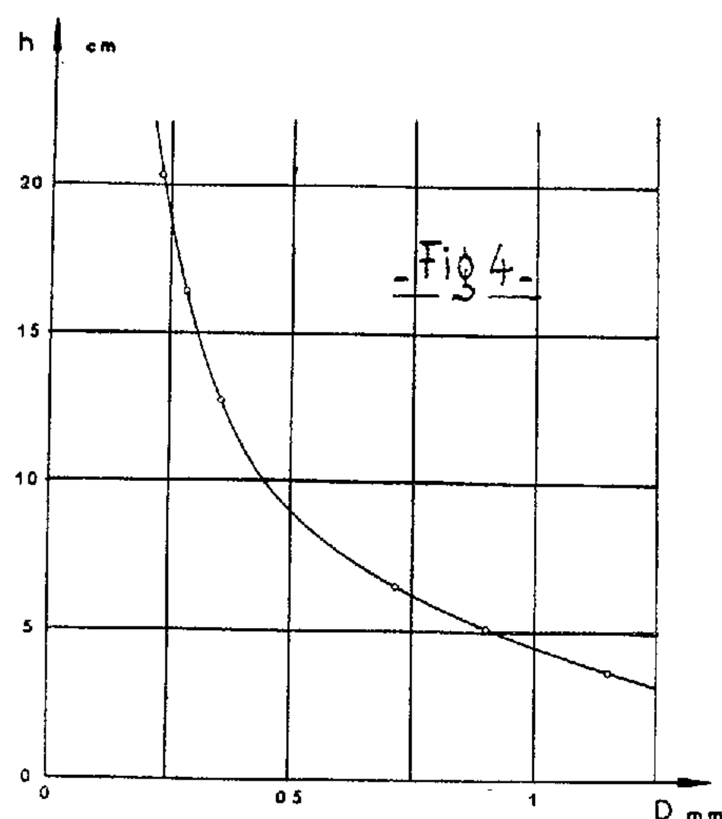
-Fig 1.

Système rhomboédrique



-Fig 2. coupe aa'





Sur la figure 3, sont reportées les variations de $6(1-\eta)/\eta$ et χS en fonction de η. La courbe proposée se situe au-dessous de celle de Carman et conduit donc, pour la même saturation $S = 1$, à des valeurs plus élevées de $\cos\theta$.

Nous supposerons qu'un assemblage naturel de sphères identiques de porosité η possède un coefficient χS défini par la courbe obtenue à partir

des assemblages théoriques. Connaissant A, S, ρ, D et η, nous pourrons dans ces conditions déduire $\cos\theta$ d'une mesure de h.

Une série d'essais, utilisant des billes de verre et de l'eau distillée, conduit aux résultats reportés sur la figure 4.

Nous avons comparé la valeur moyenne obtenue pour $\cos\theta$ avec celle déduite d'essais sur tube capillaire et considérée comme valeur de référence.

Méthode.	Cos θ.	$\varepsilon = \frac{0,896 - \cos\theta}{0,896}$.
Carman	0,554	$\frac{38,2}{100}$
Nouvelle méthode	0,861	$\frac{3,9}{100}$
Loi de Jurin et tube capillaire	0,896	--

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur un cas particulier du mouvement rectiligne du problème des n corps.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Danjon.

On indique un système de conditions nécessaires pour que n corps ($n \geqq 3$) dont les masses sont données et qui s'attirent suivant la loi de Newton restent alignés sur une droite de direction fixe. On obtient, à partir de ce dernier, une solution particulière exprimant les distances de $n-1$ corps au $n^{\text{ième}}$ à l'aide d'un même type d'équations transcendantes et non uniformes. On retrouve, pour $n=3$, l'équation du 5e degré d'Euler.

1. $M_0, M_1, \ldots, M_{n-1}$ sont n corps de masses respectives $m_0, m_1, \ldots, m_{n-1}$, s'attirant suivant la loi de Newton et alignés par hypothèse sur une droite Δ de direction fixe et de vecteur unitaire $\vec{u}$. On rapporte $M_1, \ldots, M_{n-1}$ à M_0 et l'on pose $\overrightarrow{M_0 M_i} = r_i \vec{u}$ ($i = 1, 2, \ldots, n-1$), d'où $\overrightarrow{M_i M_j} = (r_j - r_i)\vec{u}$, ($i \neq j$, $i, j = 1, 2, \ldots, n-1$). Un calcul que nous ne reproduirons pas montre que $r_1, \ldots, r_{n-1}$ vérifient les équations différentielles

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{d^2 r_1}{dt^2} + f\dfrac{m_0+m_1}{r_1^2} - f\displaystyle\sum_{k=2}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(r_k-r_1)^2} - \frac{1}{r_k^2}\right) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{d^2 r_j}{dt^2} + f\dfrac{m_0+m_j}{r_j^2} + f\displaystyle\sum_{k=1}^{j-1} m_k\left(\frac{1}{(r_j-r_k)^2} + \frac{1}{r_k^2}\right) \\ \qquad\qquad - f\displaystyle\sum_{k=j+1}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(r_k-r_j)^2} - \frac{1}{r_k^2}\right) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{d^2 r_{n-1}}{dt^2} + f\dfrac{m_0+m_{n-1}}{r_{n-1}^2} + f\displaystyle\sum_{k=1}^{n-2} m_k\left(\frac{1}{(r_{n-1}-r_k)^2} + \frac{1}{r_k^2}\right) = 0. \end{array}\right.$$

2. Posons

$$(2)\qquad \frac{r_j}{r_k} = \lambda_{j,k} \quad \text{avec} \quad 1 \leqq j \leqq n-1 \quad \text{et} \quad 1 \leqq k \leqq n-1$$

et supposons que les $\lambda_{j,k}$ soient constants. (2) montre que

$$(3)\qquad \lambda_{j,j} = 1 \quad \text{et} \quad \lambda_{j,p} = \lambda_{j,k}\lambda_{k,p} \quad \text{avec} \quad 1 \leqq p \leqq n-1.$$

De (2) on tire $r_j = \lambda_{j,1} r_1$ d'où, d'après (3) :

$$r_{j+1} - r_j = (\lambda_{j+1,j} - 1)\lambda_{j,1} r_1 \quad \text{et} \quad r_j - r_1 = (\lambda_{j,1} - 1) r_1.$$

Les première et $j^{\text{ième}}$ équations (1) s'écrivent donc respectivement :

$$(4)\qquad \frac{d^2 r_1}{dt^2} + f\frac{m_0+m_1}{r_1^2} - f\frac{1}{r_1^2}\sum_{k=2}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(\lambda_{k,1}-1)^2} - \frac{1}{\lambda_{k,1}^2}\right) = 0,$$

et

$$(5)\qquad \frac{d^2 r_1}{dt^2} + f\frac{m_0+m_j}{\lambda_{j,1}^3 r_1^2} - f\frac{1}{\lambda_{j,1}^3 r_1^2}\sum_{k=j+1}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(\lambda_{k,j}-1)^2} - \frac{1}{\lambda_{k,j}^2}\right) + f\frac{1}{\lambda_{j,1} r_1^2}\sum_{k=1}^{j-1}\frac{m_k}{\lambda_{k,1}^2}\left(\frac{1}{(\lambda_{j,k}-1)^2}+1\right) = 0.$$

Il résulte de (4) et (5) que les $(n-2)(n-1)/2$ rapports constants $\lambda_{j,k}$ sont liés aux masses $m_0, m_1, \ldots, m_{n-1}$ par les $(n-2)(n-1)/2$ équations algébriques

$$(6)\qquad \frac{m_0+m_j}{\lambda_{j,1}^3} - \frac{1}{\lambda_{j,1}^3}\sum_{k=j+1}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(\lambda_{k,j}-1)^2} - \frac{1}{\lambda_{k,j}^2}\right) + \frac{1}{\lambda_{j,1}}\sum_{k=1}^{j-1}\frac{m_k}{\lambda_{k,1}^2}\left(\frac{1}{(\lambda_{j,k}-1)^2}+1\right) = (m_0+m_1) - \sum_{k=2}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(\lambda_{k,1}-1)^2} - \frac{1}{\lambda_{k,1}^2}\right), \qquad \text{avec } 2 \leqq j \leqq n-1.$$

Pour $n = 3$, (6) se réduit à l'unique équation

$$(7)\qquad \begin{cases} \dfrac{m_0+m_2}{\lambda_{2,1}^3} + \dfrac{m_1}{\lambda_{2,1}}\left(\dfrac{1}{(\lambda_{2,1}-1)^2}+1\right) = (m_0+m_1) - m_2\left(\dfrac{1}{(\lambda_{2,1}-1)^2} - \dfrac{1}{\lambda_{2,1}^2}\right) = 0, \\ \text{avec } \lambda_{2,1} = \dfrac{r_2}{r_1}. \end{cases}$$

(7), du cinquième degré en $\lambda_{2,1}$, n'est autre que l'équation d'Euler [1].

3. (6) étant supposé résolu, posons

$$f(m_0+m_1) - f\sum_{k=2}^{n-1} m_k\left(\frac{1}{(\lambda_{k,1}-1)^2} - \frac{1}{\lambda_{k,1}^2}\right) = \text{K}.$$

(4) s'écrit

$$(8)\qquad \frac{d^2 r_1}{dt^2} + \frac{\text{K}}{r_1^2} = 0.$$

(8) a pour solution générale

$$(9)\qquad t + \text{C}' = \pm\int \frac{dr_1}{\sqrt{\dfrac{2\text{K}}{r_1} + \text{C}}},$$

où C et C′ sont des constantes arbitraires. Le changement de variables

$$z = (2\text{KC}^{-1} + r_1)^{\frac{1}{2}} - r_1^{\frac{1}{2}} \qquad (r_1 > 0)$$

montre alors que l'intégrale qui figure dans le deuxième membre de (9) a pour expression

$$\pm\, \text{C}^{-\frac{1}{2}}(2^{-2}z^2 - \text{K}^2\text{C}^{-2}z^{-2} - 2\text{KC}^{-1}\,\text{Log}\, z).$$

Les changements de variables $z_i = (2\,KC_i^{-1} + r_i)^{1/2} - r_i^{1/2}$ montrent donc que les $n-1$ distances r_i de M_i à M_0 ($i = 1, 2, \ldots, n-1$) s'expriment en fonction du temps à l'aide des équations transcendantes et non uniformes

$$(10) \qquad \pm\sqrt{C_i}\,t + D_i = -\frac{z_i^2}{4} + \frac{K^2}{C_i^2 z_i^2} + \frac{2K}{C_i}\operatorname{Log} z_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1),$$

où les C_i ($C_i > 0$) et les D_i sont des constantes arbitraires.

Les équations (10) constituent une solution particulière du problème rectiligne des n corps lorsque la droite suivant laquelle ils s'alignent a une direction fixe et lorsque leurs distances gardent entre elles des rapports constants.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) LAGRANGE, *Œuvres*, t. VI, *Essai sur le problème des trois corps*, chap. II, p. 277.

(8, *rue Eugène-Lisbonne, Montpellier, Hérault.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Remarques sur l'aspect du phénomène de pulvérisation cathodique dans la décharge couronne autonome avec pointe négative.* Note (*) de MM. **Georges Buchet**, **Max Goldman**, Mme **Alice Goldman**, et M. **Jean Reinhardt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sur la base des taux de pulvérisation cathodique observés en décharge couronne négative, des gradients de potentiel exceptionnellement élevés doivent s'établir à la pointe, à l'appui des hypothèses avancées dans une Note précédente (1). Un rapprochement est fait avec les impulsions de Trichel. L'émission de champ est invoquée.

Dans une Note précédente (2) nous avons mis en évidence l'arrachement de métal à la pointe dans une décharge couronne autoentretenue entre pointe et plan. Nous exposerons ici les conclusions à tirer de ces résultats dans le cas d'une pointe négative.

On sait que la pulvérisation cathodique a été observée dans le vide sur un grand nombre de métaux en les bombardant avec des ions positifs variés. Des résultats récents (3) portent sur des énergies d'impact aussi faibles que quelques dizaines d'électrons-volts. Ces résultats, comparables entre eux, montrent une décroissance abrupte du taux de pulvérisation avec l'énergie des ions incidents. En essayant de rapprocher les courbes de Wehner des taux que nous avons obtenus pour une pointe d'or, on voit qu'un taux maximal de 10^{-2} atome par ion [(2), *fig.* 1], atteint pour une tension à la pointe de 6 kV (distance interélectrode de 22 mm), devrait correspondre à une énergie des ions incidents sur la pointe de 40 eV.

En admettant pour ces ions un libre parcours moyen dans les conditions normales de $7,5.10^{-6}$ cm, on serait conduit à admettre une valeur minimale du champ électrique à la pointe de

$$E = \frac{40}{7,5.10^{-6}} = 5,3.10^{6}\ \text{V/cm},$$

valeur comparable à celle que nous avions admise dans une Note précédente (1) pour justifier la possibilité d'établissement de la décharge disruptive sur la base de l'effet de pointe. Cette valeur appelle d'autres remarques. En assimilant la pointe conique à un hyperboloïde, on peut calculer une valeur par excès du champ électrostatique qui s'établirait à la pointe en l'absence de charge d'espace (4) :

$$E_0 = \frac{2\,V}{R\,\mathrm{Log}_e \dfrac{4x}{R}},$$

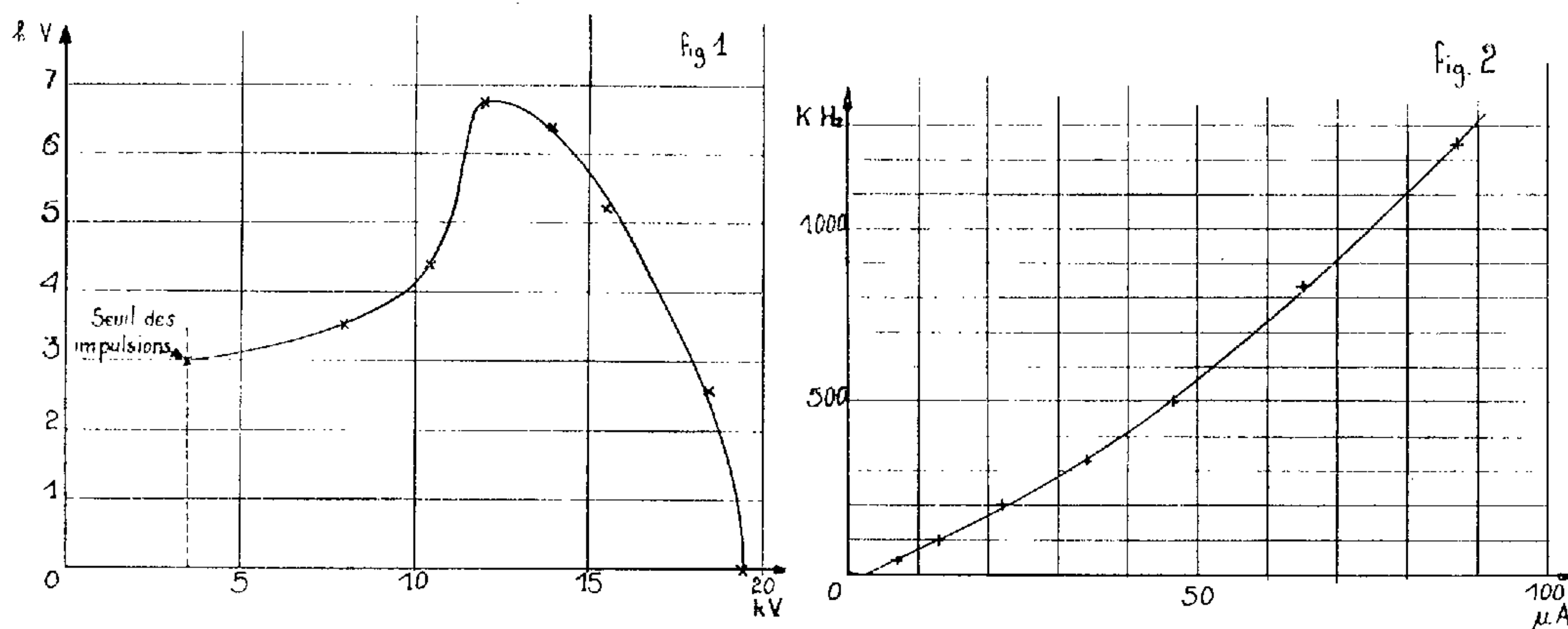
où V est le potentiel de la pointe, x la distance pointe-plan, R le rayon de courbure au sommet de la pointe. Pour $V = 6$ kV, $x = 2,2$ cm,

$10^{-2} < R < 10^{-3}$ (estimé d'après les photographies de la pointe). On obtient

$$130 < E_0 < 1040 \text{ kV/cm},$$

valeurs de 5 à 40 fois trop petites pour justifier les taux de pulvérisation observés. Ces taux pourraient s'expliquer à la faveur du gradient de champ supplémentaire créé par l'accumulation, à proximité de la pointe, d'ions positifs.

Enfin, la diminution du taux de pulvérisation observée après le premier maximum [(2), *fig.* 1 et 2] pourrait s'expliquer par une réduction du champ électrique à la pointe due à une neutralisation partielle de la charge d'espace. Ce champ se reporterait en conséquence, vers l'avant de la décharge à l'approche du claquage (1).



Il est remarquable que Trichel (3) en 1938, invoquait déjà la présence d'une telle charge d'espace pour expliquer le caractère pulsatoire de la décharge couronne négative alimentée sous tension continue. Il rattachait le caractère périodique régulier des impulsions de courant qu'il observait à une variation périodique du champ E à la pointe. Cette variation était due à la création, suivie du balayage d'un nuage d'ions positifs à proximité de l'électrode, grâce à la grande différence de mobilité entre ions et électrons. Le mécanisme invoqué par Trichel pour amorcer ou couper l'avalanche était l'arrachement d'électrons au métal par impact des ions positifs (cet arrachement n'étant possible que si les ions incidents sont accélérés par un champ E suffisant). Sans exclure cette explication, il est bon de remarquer que tout autre mécanisme d'émission électronique par la pointe est plausible pourvu qu'il soit contrôlé par la valeur du champ E. Or les valeurs élevées de E impliquées par les taux de pulvérisation cathodique constatés, conduisent à admettre que l'émission de champ jouerait un rôle important sinon primordial dans l'entretien de la décharge. Dans des études assez récentes, on signale en effet la possibilité en émission froide d'arracher quelques milliers d'électrons par

centimètre carré et par seconde à des surfaces métalliques soumises à des champs électriques de quelques dizaines de milliers de volts par centimètre seulement. Nous avons repris les expériences de Trichel en observant les impulsions recueillies sur une électrode auxiliaire placée dans l'enceinte ([2]) à une certaine distance de la décharge et reliée à un oscilloscope Tektronix 545 par l'intermédiaire d'un amplificateur proportionnel. Nous avons effectivement observé l'établissement des impulsions de Trichel pour le même seuil (3,5 kV avec des pointes d'or) que la pulvérisation cathodique. La variation de la fréquence des impulsions est bien linéaire en fonction du courant de décharge (*fig.* 2). Quant à l'amplitude des impulsions mesurées en volts, elle croît d'abord (*fig.* 1), puis décroît et s'annule, pour une fréquence de l'ordre du mégacycle ainsi que l'avait déjà signalé Trichel ([5]). Cette croissance de l'impulsion au départ suggère que l'émission de champ jouerait un rôle plus important qu'on ne l'a soupçonné jusqu'à présent dans l'amorçage de la décharge couronne autonome.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) G. BUCHET, J. DE COURVILLE, A. FAKIRIS, A. GOLDMAN, M. GOLDMAN et J. REINHARDT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2946.

(2) G. BUCHET, M. GOLDMAN et A. FAKIRIS-ZEITOUN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 79.

(3) G. K. WEHNER, *Physical Sputtering, Proceeding of 5th Intern. Conf. on Ionization Phenomena in gases*, Munich, 28 août-1er septembre 1961.

(4) J. M. MEEK et J. D. CRAGGS, *Electrical Breakdown of gases*, Oxford, 1953.

(5) G. W. TRICHEL, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 1078.

(6) F. L. LEWELLYN JONES et C. G. MORGAN, *Proc. Roy. Soc.*, 218, 1953, p. 88.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry, Seine.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Amorçage de la décharge autonome bipolaire dans une chambre d'ionisation par des particules α.* Note (*) de M. NGUYEN-TRINH DZOANH, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque les deux électrodes d'une chambre d'ionisation sont recouvertes d'une couche mince d'oxyde, le phénomène de décharge autonome peut y être amorcé par le passage de particules ionisantes issues des corps radioactifs. Le fait est dû à l'émission de « surface » des électrodes.

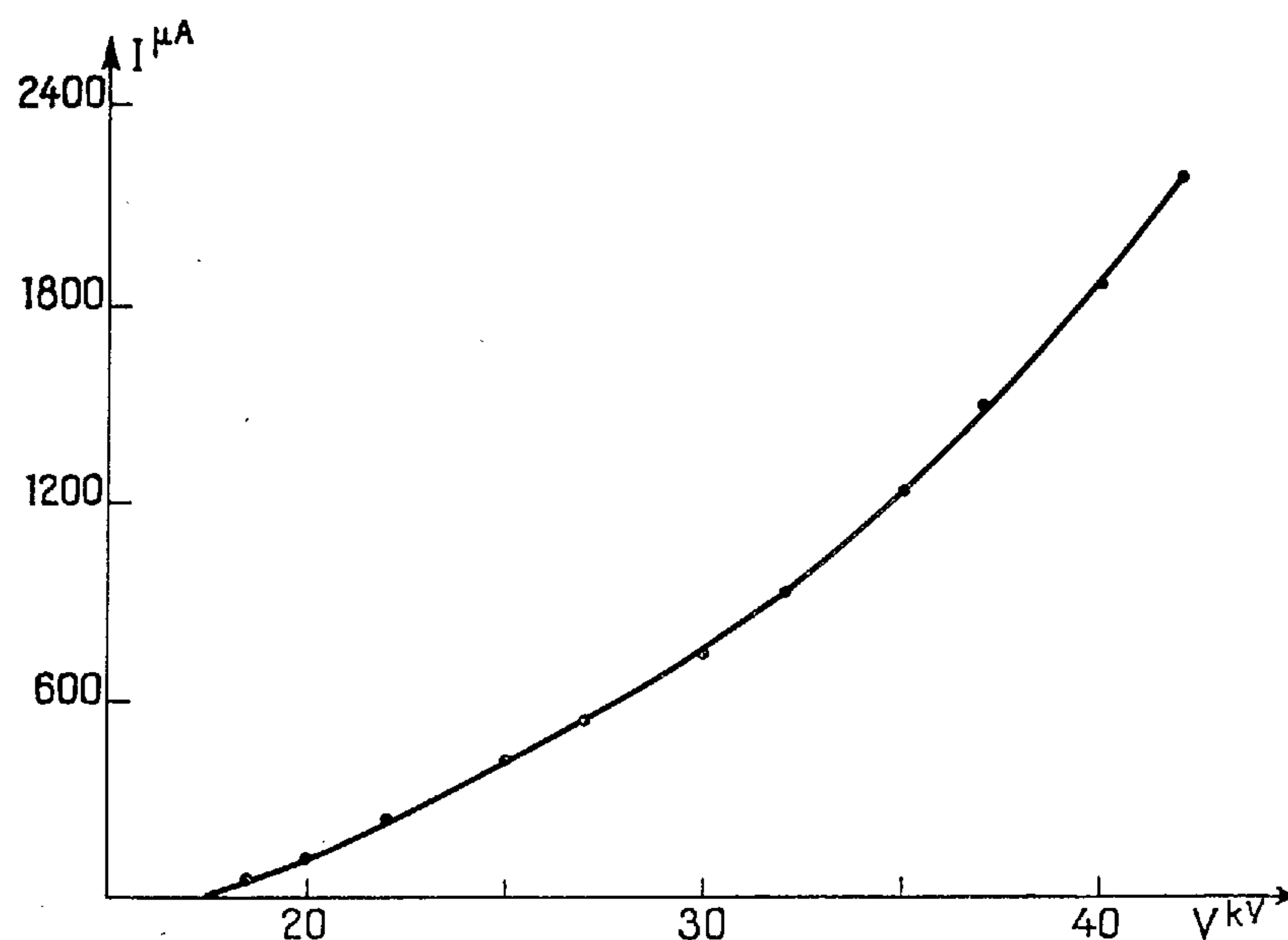
Phénomène de base. — Il est bien connu qu'une plaque métallique, recouverte d'un film mince d'oxyde, possède des propriétés intéressantes d'émission dite de « surface » lorsqu'elle est soumise au bombardement électronique en présence d'un collecteur dont le potentiel électrique est de signe convenable par rapport à celui de la plaque (1). Il va de soi que l'émission s'arrête quand le faisceau électronique est hors de fonctionnement.

Le mécanisme de cette émission est totalement différent de celui qu'on appelle « émission secondaire classique » dans laquelle les électrons primaires réagissent avec les électrons de conduction de la substance bombardée en présence du champ de forces dues aux atomes ou aux ions constituant la matière (2). En effet, la couche d'oxyde est en général poreuse et peu conductrice (3) voire isolante. Sa présence gêne notablement l'écoulement instantané des charges qui y sont déposées et par conséquent, un gradient de potentiel très élevé à cause de la faible épaisseur du film, s'y établit rapidement. Ainsi les électrons peuvent y être produits par la décharge disruptive locale suivie de multiples points lumineux qui scintillent à travers des pores de l'isolant, et éventuellement par l'émission froide sous l'action du champ électrique élevé à la surface du métal (émission de champ). Güntherschulze (4) a trouvé des résultats analogues en utilisant dans son dispositif expérimental pour l'étude de la décharge gazeuse, une cathode saupoudrée uniformément sur toute la surface utile, de particules très fines d'oxyde d'aluminium. Les charges incidentes utilisées ont été des ions positifs.

Notons que ce même phénomène détériore la caractéristique de l'ioniseur (5) des générateurs de haute tension à courant de particules électrisées et domine la technique de précipitation électrostatique [(6), (7)], surtout lorsque l'aérosol à précipiter a une résistivité élevée.

Amorçage. — Considérons maintenant une chambre d'ionisation à deux électrodes planes aux bords arrondis entre lesquelles est placée une source excitatrice de polonium (particules α de 5,3 MeV donnant $1,5.10^5$ ions dans l'air). Comme on le sait, le courant d'ionisation obtenu croît rapidement jusqu'à la saturation avec la tension V, appliquée aux électrodes. Si l'on persiste à augmenter V, on atteint le potentiel de claquage. Mais

dans le cas où la surface des deux électrodes est recouverte d'une couche d'oxyde poreuse, formée soit par les intempéries, soit par l'ozone produit lors de l'ionisation par le passage répété des particules ionisantes, on doit s'attendre à un autre phénomène. En effet quand on fait croître progressivement la tension appliquée V, les ions formés dans l'interespace sont attirés rapidement suivant leur signe vers l'une ou l'autre des électrodes. Lorsque les charges, adhérées statistiquement sur le film isolant poreux, sont suffisamment importantes pour y créer un champ électrique superficiel élevé; alors le phénomène d'émission de « surface » cité plus haut prend



Relation tension-courant de la décharge autonome bipolaire dans l'air (après l'amorçage).

naissance immédiatement et une multiplication d'ions de deux signes s'est ainsi créée simultanément sur la surface des deux électrodes. Tout se passe comme si chaque électrode était une source d'ions qui envoie dans l'interespace deux courants opposés d'ions de signe contraire et *la décharge s'entretient toute seule indépendamment de la source excitatrice.* L'amorçage est sanctionné par une chute brusque de tension appliquée aux électrodes. Le phénomène apparaît donc comme ayant une analogie frappante avec la décharge autonome dans une cellule photoélectrique à gaz ([8]) qui, comme on le sait, une fois amorcée, est indépendante du rayonnement visible incident.

Le dispositif expérimental étant symétrique on peut, en tenant compte de la valeur relativement élevée de la tension d'accélération entre deux électrodes, espérer *un effet de neutralisation* (du moins partielle) *de la charge d'espace*; la recombinaison des ions étant négligeable. Il en résul-

terait un courant d'ionisation important et susceptible de nombreuses applications. La relation tension-courant à l'allure ci-contre (*figure*). La pente de la courbe étant très abrupte, on en déduit que la résistance du milieu ionisé est faible et la charge d'espace partiellement neutralisée.

Signalons enfin que pour une pression, une température et un gaz donnés, le temps d'amorçage dépend bien entendu, de la porosité, de la résistivité et de l'épaisseur du film isolant, de la tension appliquée entre les deux électrodes et du pouvoir ionisant de la source excitatrice. Dans la plupart des cas, l'amorçage est immédiat.

Remarques. — Au cours du fonctionnement, si l'on coupe brusquement la tension appliquée aux électrodes et qu'on ne tarde pas trop à rétablir la tension initiale (quelques secondes), on peut réamorcer le phénomène sans avoir besoin cette fois, de source auxiliaire α. Cette remarque montre qu'entre deux brèves opérations, les charges de surface n'ont pas le temps de s'écouler et que l'effet de polarisation de la couche isolante persiste même en l'absence du faisceau incident. Le gradient de potentiel dû aux charges résiduelles s'ajouterait ainsi à celui dû à la tension rétablie entre électrodes pour déclencher de nouveau la décharge.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) L. Malter, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 478.
(2) Fröhlich, *Ann. Physik*, 13, 1932, p. 229.
(3) Hermann et Wagener, *The oxide coated cathode*, 1, Chapmann and Hall, London.
(4) Güntherschulze, *Z. Physik.*, 86, 1933, p. 778.
(5) Nguyen-Trinh Dzoanh, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, juin 1961.
(6) Laurent, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1947.
(7) Lowe et Lucas, *Brist. J. Appl. Phys.*, 4, 1953, S 40.
(8) Laporte, *Décharge électrique dans le gaz*, 2e éd., Armand Colin, Paris, 1948, p. 112.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S. à Ivry, Seine.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur une méthode de mesure de la durée de vie de l'état excité d'un atome.* Note (*) de M. **Ozve Aminian**, présentée par M. André Danjon.

Le but de cet article est de proposer un montage électronique pour une amélioration de la méthode des coïncidences retardées dans la mesure de la durée de vie de l'état excité d'un atome. A cette fin nous étudierons un circuit de portes qui utilise des diodes tunnels. Pour la diode tunnel 1 N 3219 le calcul nous conduit à un temps de montée de l'ordre de 0,8 ns.

Les dispositifs à utiliser sont les suivants :

1° Deux photomultiplicateurs (P. M.) du type 56 AVP qui transforment les photons émis en impulsions électriques.

2° Des circuits dits de portes à réponse très rapide (de l'ordre de la nanoseconde) qui agissent sur un convertisseur temps-amplitude.

3° Un convertisseur temps-amplitude qui transforme le retard en impulsion de tension.

4° Un analyseur d'amplitude.

Le diagramme du montage est montré sur la figure 1.

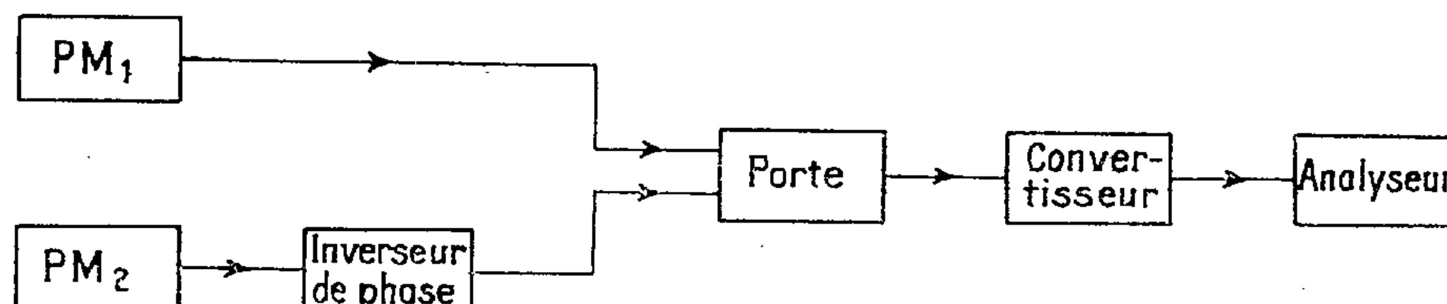


Fig. 1.

Un électron excité à l'état W_3 réside à l'état W_2 avant de retomber à l'état W_1 ($W_1 < W_2 < W_3$) pendant un temps $\mathcal{T}$ qu'on veut mesurer.

Le PM_1 capte les photons de longueur d'onde λ_1 et le PM_2 capte les photons de longueur d'onde λ_2 qui ont été séparés optiquement avant d'arriver aux P. M. respectifs.

Les caractéristiques requises des P. M. sont les suivantes :

1° avoir un grand gain (10^8);

2° présenter une linéarité de conversion de la lumière en courant électrique (jusqu'à 0,3 A);

3° avoir une faible fluctuation du temps de transit (la largeur de l'impulsion anodique, pour un photoélectron est de 2 ns).

Seuls les instants d'émission de λ_1 et λ_2 nous intéressent, et les P. M. du type 56 AVP sont satisfaisants à nos besoins ci-dessus.

La largeur de l'impulsion anodique étant 2 ns, et les nombres de photons étant réglés à quelques milliers par seconde environ, les tubes 56 AVP

sont aussi largement satisfaisants au point de vue résolution. La précision de la mesure est limitée par les vitesses de réponse des circuits de portes et du convertisseur, et notre proposition consiste à utiliser les composants les plus rapides possibles pour ces circuits : *diode tunnel* et *transistors avalanche*.

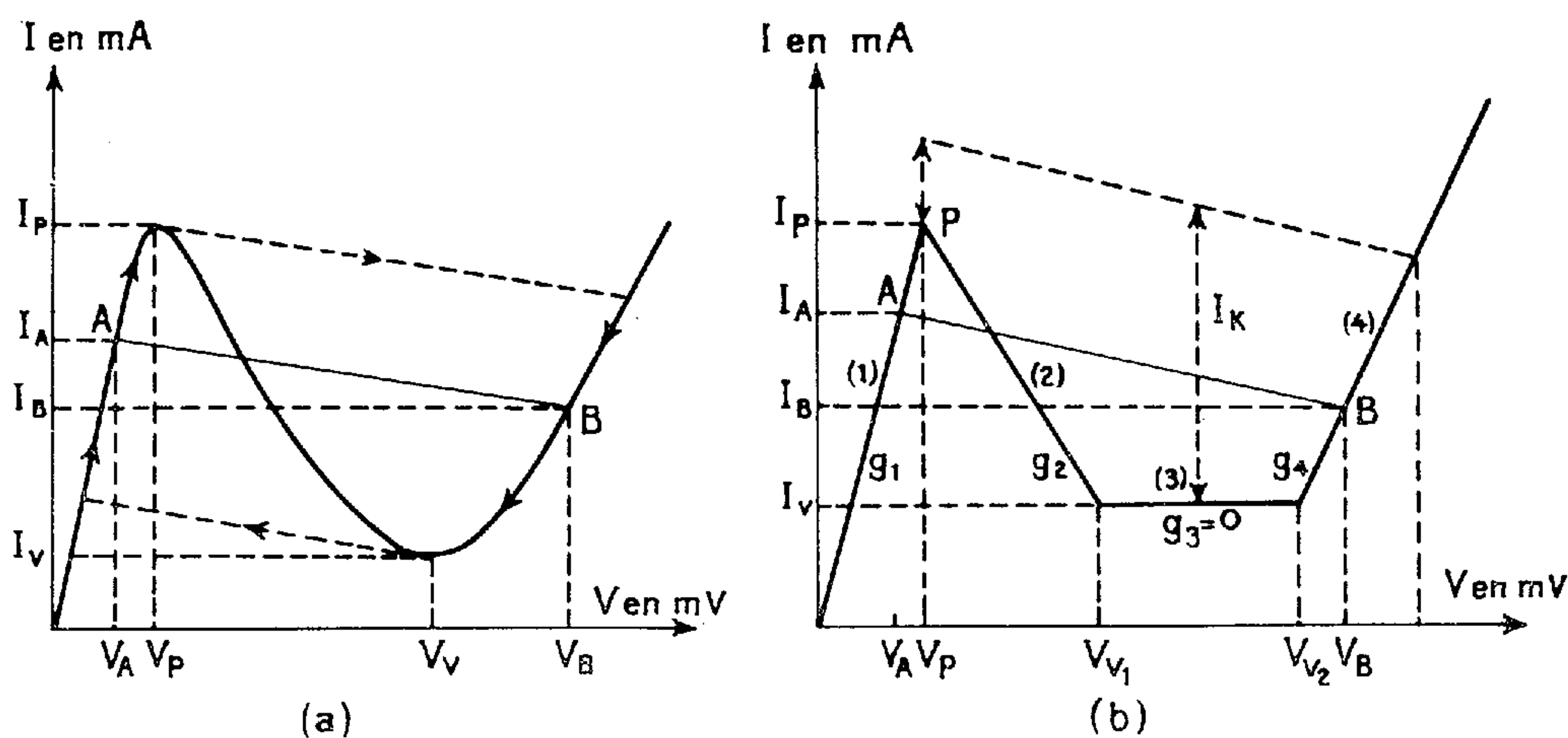


Fig. 2.

La diode tunnel possède la caractéristique montrée sur la figure 2 (la figure 2 *b* montre la caractéristique idéale d'une diode tunnel).

En se reportant à la figure 2, on prend la charge égale à la pente de la droite AB (sur la caractéristique de diode; le courant I en milliampères

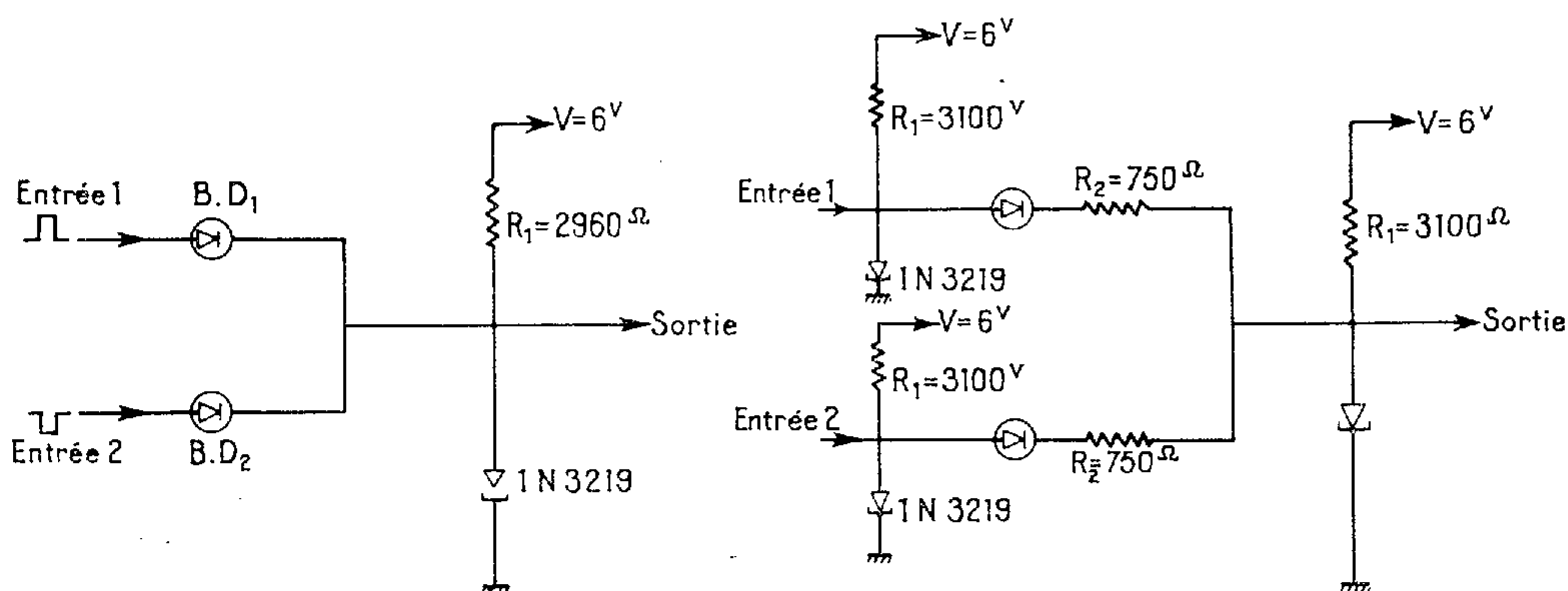


Fig. 3. Fig. 4.

est une fonction de la tension en millivolts. Le point P s'appelle *pic*, le point V s'appelle *vallée*; ces deux points sont très importants pour les circuits à diode tunnel, les valeurs de *g* sont les conducteurs en « mho »). Une impulsion positive commute le point A vers le point B; au contraire, l'impulsion négative commute le point B vers le point A. Les calculs

donnent pour les temps de commutations dans chaque région (*fig.* 2 *b*) les valeurs suivantes :

$$t_1 = \frac{C}{g_1 + g_2} \log_e \left[1 - \frac{(V_p + V_a)(g_1 + g_L)}{(I_0 + I_P - I_A)} \right], \qquad t_2 = \frac{C}{g_L - g_2} \log_e \left[1 - \frac{(V_{V_1} - V_P)(g_L + g_2)}{I_0} \right],$$

$$t_3 = \frac{(V_{V_2} - V_{V_1})\, C}{I_K - I_V}, \qquad t_4 = -\frac{C}{g_4 + g_2} \log_e \left[1 - \frac{(V_8 - V_{V_2})(g_4 + g_2)}{I_8 - I_V + I_P + I_0 - I_A} \right].$$

Pour la diode tunnel 1 N 3219, en tenant compte de ces temps, on a un temps de montée de l'ordre de 0,8 ns et un temps de décroissement de 1,5 ns environ.

Nous avons obtenu le schéma du circuit de portes montré sur la figure 3, dans laquelle BD_1 et BD_2 sont des Backwards-diodes. Avec les valeurs données par le constructeur pour la diode tunnel 1 N 3219 on trouve :

$$I_P = (2,2 \pm 9\ \%)\ \text{mA}, \qquad I_V = 0,48\ \text{mA}, \qquad V_A = 40 \pm 10\ \%\ \text{mV},$$

$$I_A = 0,8\ I_P \quad \text{avec } I_{A\,\text{max}} = 2\ \text{mA}, \qquad V_{\text{source}} = (6 \pm 2\ \%)\ \text{V}.$$

Les calculs des éléments nous ont conduit à adopter la valeur

$$R_1 = 2\,960\ \Omega,$$

nous avons également effectué un autre projet de schéma plus stable que le précédent (*fig.* 4).

Avec la même source les calculs nous ont donné :

$$R_1 = 3\,100\ \Omega, \qquad R_2 = 750\ \Omega.$$

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis*, *boulevard Arago*, *Paris*, 14e.)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission infrarouge du césium observé à l'aide d'un nouveau monochromateur.* Note (*) de M. **Jacques Séguier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude, entre 1,6 et 3,7 μ du spectre d'émission du césium. Détection et classification de 24 raies nouvelles.

Le spectre du césium a été observé dans le domaine spectral compris entre 1,6 et 3,7 μ à l'aide d'un monochromateur type Pfund, possédant des miroirs de 2 m de distance focale et des fentes de 4 cm de longueur [1], et, entre 1,9 et 2,5 μ, à l'aide d'un nouveau spectromètre à grilles, construit à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques par M. Girard [2]. Une cellule photorésistante au sulfure de plomb, refroidie par la neige carbonique, servait de récepteur. Le spectre a été observé à l'aide de l'appareil classique, d'abord sans filtre avec des fentes fines (largeur instrumentale : 3 Å), puis avec filtre infrarouge et des fentes larges (largeur instrumentale : 8 Å). Nous avons mesuré les longueurs d'onde, d'abord par interpolation entre les longueurs d'onde des raies visibles apparaissant dans les ordres supérieurs pour le premier spectre, puis par interpolation entre les longueurs d'onde des raies infrarouges précédemment mesurées, pour le second. Le spectre a ensuite été partiellement étudié à nouveau à l'aide du monochromateur à grilles, soit avec un filtre laissant passer les deux premiers ordres, soit avec un filtre qui ne laisse passer que le premier ordre et permet d'éliminer la zone d'absorption de la vapeur d'eau. Les intensités indiquées sont les déviations du millivoltmètre M. E. C. I.; aucune correction n'a été faite pour tenir compte de la luminosité du réseau, de la courbe de réponse du détecteur, de l'absorption de la vapeur d'eau et de la largeur des fentes; ces résultats sont donc donnés à titre d'indication.

Le tableau donne de la gauche vers la droite, les intensités des composantes du même multiplet (en supposant valable la règle des sommes), les identifications proposées, les nombres d'onde calculés, les longueurs d'onde (dans l'air) calculées, les longueurs d'onde mesurées, les intensités observées, et l'ordre dans lequel l'observation a été faite. Toutes les transitions observées sont dues à l'atome neutre : on identifie 24 nouvelles raies du césium. Quelques raies du rubidium (figurant comme impureté) ont été observées. La comparaison des luminosités des deux spectromètres fait apparaître un gain de près de 150 sur le rapport signal/bruit en faveur du monochromateur à grilles; en outre, le pouvoir de résolution de ce dernier appareil est supérieur à celui du monochromateur classique avec des fentes fines.

Ces résultats complètent ceux obtenus par Meggers ([3]), Kratz ([4]), Meissner et Weinmann ([5]), enfin par Fisher, Knopf et Kinney ([6]).

Intensités des composantes des multiplets.	Identifications proposées.	Nombres d'onde (cm^{-1}).	Longueurs d'onde dans l'air calculées (Å).	Longueurs d'onde mesurées (Å).	Intensités mesurées.	Ordre.
2......	$9p\,^2P_{3/2}-7s\,^2S_{1/2}$	9 146,45	21 860,6	21 860	7	2
1......	$9p\,^2P_{1/2}-7s\,^2S_{1/2}$	9 101,78	21 967,8	21 970	1,5	2
2......	$8p\,^2P_{3/2}-7s\,^2S_{1/2}$	7 256,27	27 554,8	27 558	12	2
1......	$8p\,^2P_{1/2}-7s\,^2S_{1/2}$	7 173,63	27 872,4	27 878	5	2
1......	$8d\,^2D_{3/2}-7p\,^2P_{1/2}$	6 045,60	16 536,5	16 530	4	1
3......	$8d\,^2D_{5/2}-7p\,^2P_{3/2}$	5 876,28	17 012,9	17 015	9	1
2......	$8d\,^2D_{3/2}-7p\,^2P_{3/2}$	5 864,59	17 046,8	confondu avec λ 8 521,10		
	$8d\,^2D_{3/2}-7p\,^2P_{1/2}$	–	33 072,9	33 080	25	2
	$8d\,^2D_{5/2}-7p\,^2P_{3/2}$	–	34 025,7	34 030	11	2
2......	$6f\,^2F_{5/2}-6d\,^2D_{3/2}$	5 740,87	17 414,2	17 420	4	1
7......	$6f\,^2F_{5/2,\,7/2}-6d\,^2D_{5/2}$	5 697,88	17 545,6	17 550	4	1
	$6f\,^2F_{5/2}-6d\,^2D_{3/2}$	–	34 828,4	34 834	3	2
	$6f\,^2F_{5/2\,7/2}-6d\,^2D_{5/2}$	–	35 091,2	35 098	3	2
2......	$9p\,^2P_{3/2}-6d\,^2D_{3/2}$	5 093,07	19 629,2	19 624	0,2	1
3......	$9p\,^2P_{3/2}-6d\,^2D_{5/2}$	5 050,13	19 796,1	19 800	1,7	1
1......	$9p\,^2P_{1/2}-6d\,^2D_{3/2}$	5 048,40	19 802,9	19 809	1,3	1
1......	$9s\,^2S_{1/2}-7p\,^2P_{1/2}$	5 145,03	19 431,0	19 430	3	1
2......	$9s\,^2S_{1/2}-7p\,^2P_{3/2}$	4 964,02	20 139,5	20 140	6	1
3......	$9d\,^2D_{5/2}-4f\,^2F_{5/2,\,7/2}$	4 363,69	22 910,1	22 909	0,6	1
2......	$9d\,^2D_{3/2}-4d\,^2F_{5/2}$	4 356,44	22 948,3	22 949	0,2	1
2......	$5f\,^2F_{5/2}-6d\,^2D_{3/2}$	4 382,67	22 811,0	22 810	10	1
7......	$5f\,^2F_{5/2,\,7/2}-6d\,^2D_{5/2}$	4 339,67	23 037,0	23 032	15	1
1......	$7d\,^2D_{3/2}-7p\,^2P_{1/2}$	4 282,21	23 345	23 340	50	1
3......	$7d\,^2D_{5/2}-7p\,^2P_{3/2}$	4 122,17	24 252,5	24 248	80	1
2......	$7d\,^2D_{3/2}-7p\,^2P_{3/2}$	4 101,20	24 376,5	24 373	9,5	1
2......	$5d\,^2D_{3/2}-6p\,^2P_{1/2}$	3 321,25	30 101	30 102	30	1
3......	$5d\,^2D_{5/2}-6p\,^2P_{3/2}$	2 864,73	34 898	34 900	25	1
2......	$7p\,^2P_{3/2}-7s\,^2S_{1/2}$	3 411,14	29 307,7	29 308	3	1
1......	$7p\,^2P_{1/2}-7s\,^2S_{1/2}$	3 230,14	30 950,0	30 952	22	1

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) G. Hepner, *Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 735.

([2]) A. Girard, *Optica Acta*, 7, n° 1, 1960, p. 81.

([3]) W. F. Meggers, *J. Res. Bureau Stand.*, 10, 1933, p. 669.

([4]) H. R. Kratz, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1844.

([5]) K. W. Meissner et W. Weinmann, *Ann. Phys.*, (5), 29, 1937, p. 758.

([6]) Russell A. Fisher, William C. Knopf Jr. et Frances Eshbach Kinney, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 683.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de la durée de vie dans l'état triplet.* Note (*) de M. **André Martinez**, transmise par M. Auguste Rousset.

On éclaire les solutions étendues et rendues rigides à 77°K par les éclairs brefs d'un stroboscope et, par détection photoélectrique, on enregistre la courbe de décroissance de la luminescence sur un oscilloscope. On peut mesurer des durées de vie comprises entre 10^{-6} et 10 s.

Dans les solutions étendues et rendues rigides à la température de l'azote liquide, en l'absence de désactivations sans émission, la durée de vie des molécules dans l'état triplet est une mesure de la probabilité de la transition T → S plus facile et plus précise que la force des bandes d'absorption « quasi interdites » S → T. Depuis l'important Mémoire de D. S. Mc Clure (1) aucune étude systématique des durées de vie des fluorescences retardées [phosphorescence β de G. N. Lewis et M. Kasha (2)] n'a été publiée.

La durée de vie τ dans l'état T étant très variable d'un composé à l'autre ($\tau \simeq 9$ s pour le coronène et $2,75.10^{-4}$ s pour le paradibromobenzène) différents montages ont été proposés, mais aucun d'eux n'est d'emploi universel dans tout le domaine des phosphorescences β.

1. *Principe du montage.* — Dans notre montage l'excitation est obtenue au moyen d'éclairs brefs de durée connue et grâce à la détection photoélectrique on peut observer la courbe de décroissance avec le temps de cette phosphorescence sur l'écran d'un oscilloscope. Son domaine d'application s'étend de 10^{-6} à 10 s.

La source excitatrice est un stroboscope (type 1531 A de la General Radio). Par décharges dans le xénon, on obtient des éclairs très intenses, dont la durée est courte devant les durées de vie à mesurer. L'intensité et la fréquence de récurrence reste constante à 1 % près. A 10 % de l'énergie maximale, la durée des éclairs est égale à 6 μs à la cadence de deux éclairs par seconde et à 1,5 μs pour 400 éclairs par seconde. Quoique l'émission du xénon soit filtrée par la mince enveloppe de verre de l'ampoule, les radiations ultraviolettes au voisinage de 310 mμ sont suffisamment intenses pour exciter une luminescence intense du naphtalène. Avec tous les autres composés nous filtrons l'excitation par un écran de Wood.

Le flux luminescent est analysé par un monochromateur simple à optique de quartz (type Desvignes) avant d'atteindre un photomultiplicateur (PM) très sensible, à cathode frontale et fenêtre d'entrée en quartz (type 56 UVP de la Radiotechnique). Le courant anodique du PM débite dans un circuit parallèle résistance-capacité, qui joue le rôle d'élément de couplage entre le convertisseur photoélectrique et l'enregistreur. Pour obtenir une reproduction fidèle de la loi du déclin de la luminescence, la constante de temps $\theta = RC$ du circuit de charge du PM est choisie très faible devant la durée de vie τ; dans ces conditions, et si le PM n'est

pas saturé, la tension apparaissant aux bornes de la charge résistante R traduit correctement la loi du déclin de la luminescence et cela pour des flux variant dans le rapport de 1 à 4.10^5 à partir de 10^{-10} lm. Nous disposons de quatre charges R qui conduisent à des constantes de temps $\theta = 0{,}05$, 0,50, 5 et 16,5 μs. Pour $\theta = 0{,}05$ μs on atteint la limite de nos mesures de τ du côté des faibles durées de vie, soit 1 μs.

Le principe de notre méthode se justifie d'autant mieux que la durée de vie dans l'état T est plus courte; en effet, les signaux observés, dus à la luminescence, étant brefs devant la période de récurrence des éclairs, on peut fixer sur l'écran de l'oscilloscope tout ou partie de la courbe de décroissance, à la fréquence de répétition des éclairs excitateurs.

A partir des éclairs les plus courts, nous avons pu mesurer la durée de vie de l'état S* du naphtalène, en solution vitreuse dans un mélange éther-alcool à 77°K. Nous avons trouvé $3{,}3.10^{-6}$ s. Par une méthode très indirecte, M. Kasha et R. V. Nauman ([3]) avaient obtenu $2{,}3.10^{-5}$ s, tandis que l'intensité de l'absorption en 31 230 cm^{-1} conduit à $1{,}02.10^{-6}$ s.

On peut douter de l'efficacité d'un tel montage pour les lents déclins. Pour les durées de vie supérieures à la demi-seconde, il nous a suffi d'obtenir la saturation caractérisée par une intensité constante en régime permanent, lorsqu'il y a à chaque instant autant de molécules portées dans l'état T que de molécules qui se désactivent. Pour cela on excite par un grand nombre d'éclairs dont la période de récurrence, 0,005 s par exemple, est faible devant la durée de vie τ du composé. Au bout d'une durée d'excitation au moins égale à τ, le courant moyen dans la charge du PM atteint une valeur constante. On supprime l'excitation et l'on suit à travers l'amplificateur à courant continu de l'oscilloscope, la variation de la tension anodique et donc la décroissance de la luminescence avec le temps. C'est ainsi que nous avons pu mesurer sans difficulté des durées de vie dépassant largement la seconde, comme celle, 9 s, du coronène en solution dans l'heptane-*n* à 77°K.

2. *Résultats des mesures.* — Grâce à la rapidité et à la simplicité de la méthode nous avons pu reprendre de nombreuses mesures et étudier de nouveaux composés. Nous ne rapporterons ici que quelques résultats.

Avec les colorants fluorescents, nous avons pu mesurer les durées de vie des phosphorescences α (T → S* → S) et β (T → S). La différence d'énergie entre les états S* et T est relativement faible (∼ 1/10 eV) et à la température ordinaire, des molécules dans l'état T peuvent recevoir du solvant une énergie suffisante pour atteindre le niveau S*. Pour observer la phosphorescence α, il faut éviter la désactivation sans émission des molécules dans l'état T par l'emploi d'un solvant rigide à la température ordinaire : nous avons opéré sur des solutions solides de colorants dans le plexiglass ([4]). Dans ces conditions les durées de vie de la phosphorescence α sont de l'ordre de la milliseconde : 2,7 ms pour la fluorescéine acide, 0,5 ms pour l'acriflavine, 4 ms pour l'orangé d'acridine. A la température de 77°K,

en solution vitreuse dans le 2-chloroéthanol, la phosphorescence β apparaît avec une durée de vie de l'ordre de la seconde : 2,5 s pour la fluorescéine, 0,5 s pour l'éosine, 0,25 s pour l'acriflavine et 1,4 s pour l'orangé d'acridine.

Avec les aldéhydes et cétones aromatiques, où l'absence de fluorescence $S^* \rightarrow S$ s'explique par la conversion totale $S^* \rightarrow T$, nous avons trouvé en solution vitreuse à 77°K des durées de vie de l'ordre de la milliseconde : 1,6 ms pour la benzaldéhyde, 5 ms pour la benzophénone, 7,5 ms pour l'acétophénone. Ces dérivés aromatiques phosphorescent à l'état cristallisé mais avec une durée de vie environ 10 fois plus longue qu'en solution. Cet allongement de la durée de vie est une circonstance favorable pour les transferts $T \rightarrow T$ entre benzophénone et naphtalène au contact dans un cristal mixte ([5]). Avec l'anthraquinone, à 77°K, on trouve $\tau = 2{,}9$ ms en solution dans l'octane *n* et 50 ms dans le cristal, avec la paraquinone 2,5 ms et 100 ms, ce qui confirme que pour tous ces composés le découplage des spins dans l'état T intéresse les électrons du groupement C=O.

Avec les carbures aromatiques les durées de vie en solution à 77°K sont de l'ordre de la seconde : biphényle, 0,57 s; naphtalène, 2,9 s; phénanthrène, 3,4 s; chrysène, 2,3 s; pyrène, 0,3 s; pérylène, 0,75 s; coronène, 9 s. Nous avons retrouvé l'importante diminution de τ sous l'effet des substituants lourds, étudiée par Mc Clure ([1]) : $\tau = 180$, 16 et 2,3 ms pour le dérivé α chloré, bromé et iodé du naphtalène, $\tau = 5$ ms et 0,275 ms pour le paradichloro- et la paradibromobenzène alors que pour le benzène $\tau \simeq 7$ s.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 905.
([2]) G. N. Lewis et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2100.
([3]) M. Kasha et R. V. Nauman, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 255.
([4]) E. Laffitte, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 71.
([5]) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 26, 1959, p. 408; J.-P. Cadas, Cl. Courpron, R. Lochet et A. Rousset, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2490.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux*).

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Anisotropie optique moléculaire des paraffines normales en solution diluée.* Note de MM. **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les anisotropies optiques moléculaires d'un certain nombre de paraffines normales liquides ou en solution diluée ont été mesurées par diffusion Rayleigh. Les valeurs obtenues dépendent fortement du milieu. L'élaboration d'une systématique d'anisotropies optiques de liaisons atomiques est en cours.

Au cours des années passées, divers auteurs se sont efforcés d'élaborer une systématique de réfractivités principales de liaisons atomiques [(1), (2)]. En général, les valeurs relatives aux liaisons les plus courantes, C—C et C—H, sont déduites de mesures faites sur des paraffines courtes à l'état gazeux. Puis ces modules sont utilisés dans l'interprétation des réfractivités principales des composés liquides ou en solution. Il est important de vérifier si ces réfractivités principales ont la même valeur dans le gaz, le liquide pur ou les solutions. La mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée permet de calculer l'anisotropie optique moléculaire

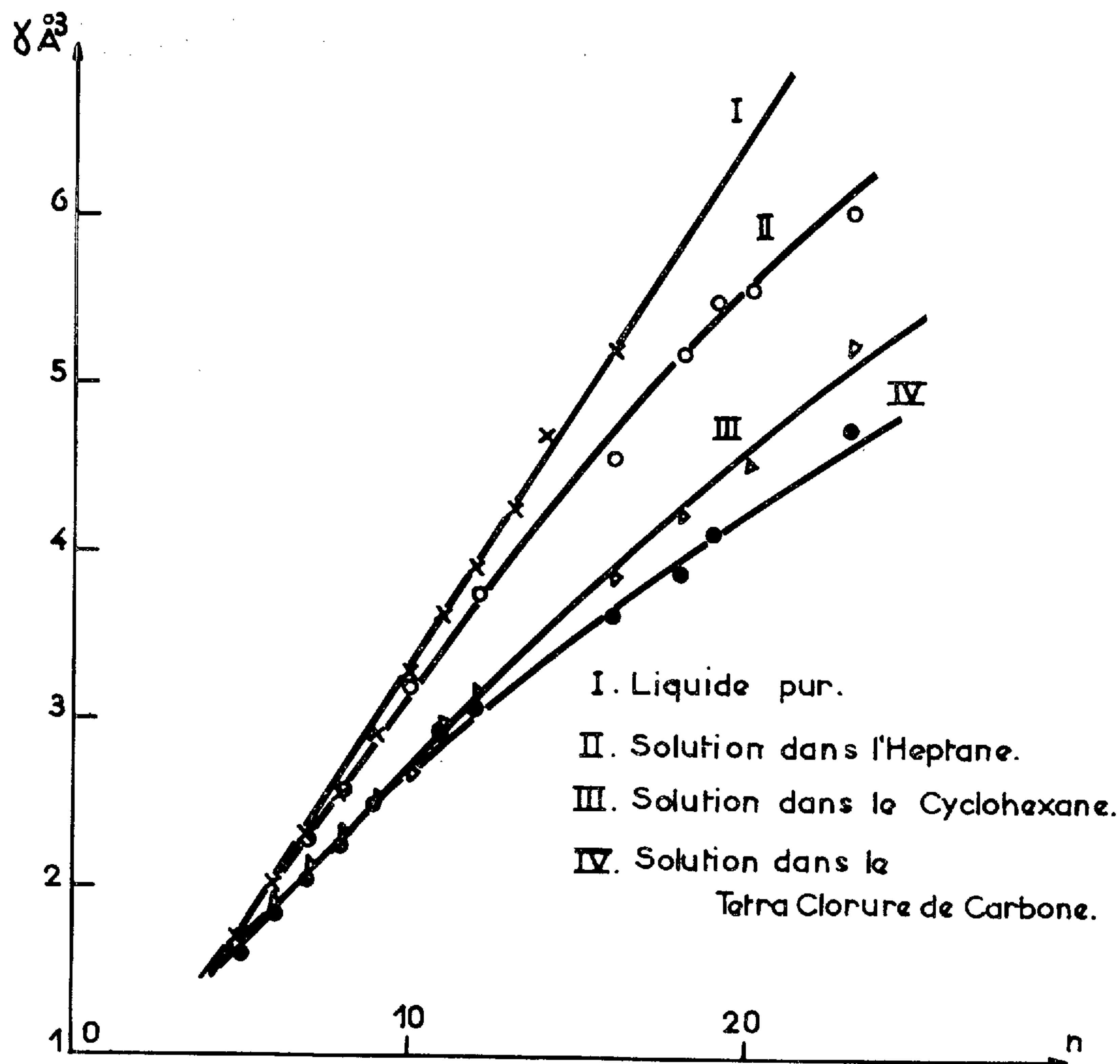
$$\gamma^2 = \frac{(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2}{2}.$$

A, B, C sont les réfractivités principales moléculaires. En utilisant un appareil sensible et précis (3), il a été possible de mesurer l'anisotropie optique de nombreuses paraffines normales à l'état liquide pur ou en solution diluée. Les valeurs de $\sqrt{\gamma^2}$ ont été portées sur la figure ci-contre, en fonction du nombre n d'atomes de carbone de la molécule. Les mesures ont été faites à 20°C environ et pour une longueur d'onde de 5 460 Å. La constante absolue de Lord Rayleigh du benzène est prise égale à $16,3.10^{-6}$ cm^{-1}.

L'anisotropie moléculaire γ augmente régulièrement en fonction de n. Pour les liquides purs, la relation est linéaire; pour les paraffines en solution diluée, les courbes sont assimilables à des segments de droite quand n n'est pas très grand, aux erreurs d'expérience près, puis elles s'infléchissent avec une courbure de même signe. Mais le phénomène le plus important est que γ, pour une molécule donnée, varie fortement avec le milieu environnant. Cette anisotropie optique « apparente » est maximale dans le liquide pur, puis diminue régulièrement quand les molécules voisines diffèrent de plus en plus de la molécule étudiée : heptane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone. Quand le nombre n reste petit, les molécules d'heptane ressemblent beaucoup aux molécules de soluté, les courbes relatives au liquide pur et aux solutions diluées dans l'heptane sont d'abord confondues. Il faudrait pouvoir tracer sur ce graphique la courbe relative à l'anisotropie optique des molécules isolées, à l'état gazeux. Les valeurs

expérimentales anciennes sont sujettes à caution. Une étude plus précise est en cours au Laboratoire d'Optique moléculaire ([4]).

Ces résultats montrent qu'une systématique de réfractivités principales ne peut être établie que dans un milieu donné. Pour étudier le plus grand nombre de composés organiques, il semble judicieux de choisir comme milieu le cyclohexane par exemple ([5]). A partir des valeurs de γ des paraffines



normales, on peut espérer calculer les anisotropies optiques des liaisons C—C et C—H. L'interprétation n'est cependant pas immédiate. Pour relier les réfractivités principales des liaisons à l'anisotropie optique moléculaire, il faut connaître la structure de la molécule. L'hypothèse de chaînes carbonés toutes coplanaires rendrait compte des variations linéaires de γ en fonction de n. Elle est cependant contraire aux connaissances actuelles sur la structure des chaînes paraffiniques, puisqu'elle s'oppose à l'existence d'isomères de rotation interne. Le calcul des anisotropies optiques moyennes de paraffines composées de divers isomères de rotation interne, d'énergie différente, est actuellement en cours au laboratoire.

(1) K. G. Denbigh, R. J. W. Le Fevre, R. S. Stein et E. M. Mortensen, etc.

(2) C. Clément et P. Bothorel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2323.

(3) P. Bothorel et J.-J. Piaud, Société de Chimie physique, Section de Bordeaux, juin 1962; J.-J. Piaud, *Thèse* (*J. Chim. Phys.*, 1962, p. 215-231).

(4) A. Massoulier, *Comptes Rendus*, 251, 1960, p. 358.

(5) Les anisotropies optiques obtenues dans ces conditions pour de nombreuses paraffines halogénées feront l'objet d'une prochaine publication.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Relaxation spin-réseau dans* $K_3Fe(CN)_6$. Note (*) de M. **Jean Hue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note nous envisageons la relaxation spin-réseau dans le ferricyanure de potassium. Le transfert d'énergie entre le système de spin et le thermostat constitué par les phonons est dû à la modulation du champ cristallin par les vibrations du réseau. Nous étudions le processus direct entre les deux états du doublet fondamental. Soit x, y, z, $\vec{r}$ les coordonnées et le rayon vecteur du trou magnétique X_i, Y_i, Z_i, $\vec{R}_i$, ceux d'un groupement (CN) réduit à une charge ponctuelle placée en un des sommets d'un octaèdre régulier; l'énergie potentielle du trou est

$$V \approx \sum_i [(X_i - x)^2 + (Y_i - y)^2 + (Z_i - z)^2]^{-\frac{1}{2}},$$

les vibrations du réseau entraînent un déplacement $\vec{u}_i$ du site qu'on développe en modes normaux

$$\vec{u}_i = \sum_{\Phi j} [a_{\Phi j} \cos(k.\varphi) + b_{\Phi j} \sin(k.\varphi)] u_{\Phi j}$$

[nous utilisons les notations de Kronig [1]]; a, b, coordonnées normales; $\vec{\varphi}$ vecteur d'onde; $\vec{u}$, vecteur de polarisation. Si l'on admet que :

1° les vibrations des différents sites n'interviennent que par leur mouvement relatif;

2° la longueur d'onde des phonons considérés est grande devant les dimensions de l'octaèdre des CN;

2° qu'on puisse encore faire un développement limité au second ordre des expressions considérées, en fonction des coordonnées du trou, on obtient la formule suivante pour la partie efficace de l'hamiltonien d'interaction :

$$(1) \quad U = 6 E e R^{-4} \sum_{\Phi} [-a_{\Phi j} \sin(k.\varphi) + b_{\Phi j} \cos(k.\varphi)] \times \{ r^2 (\vec{\varphi}.\vec{u}) - 4[x^2 (u_x.\varphi_x) + y^2 (u_y.\varphi_y) + z^2 (u_z.\varphi_z)] + (r.u)(r.\varphi) \}.$$

Cet hamiltonien couple le système de spins dont nous avons donné les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie dans la Note précédente [2] (soit φ_1, φ_2, ...; E_1, E_2, ...) avec les phonons ($m_{\Phi j}$, $n_{\Phi j}$; χ_1, ...).

On a [2]

$$(2) \quad \varphi_1 = L' | a^- \rangle + M' | b_+^+ \rangle + N' | b_-^+ \rangle, \qquad \varphi_2 = L | a^+ \rangle + M | b_+^- \rangle + N | b_-^- \rangle;$$

$$(3) \quad L' = \alpha'_1 + {}^1S_{31} \alpha'_2 + {}^1S_{31} \alpha'_3, \qquad L = \alpha_1 + {}^1S_{42} \alpha_2 + {}^1S_{62} \alpha_3.$$

Les M' et N' s'exprimant à l'aide des β' et γ' comme L' avec α' et de même pour M et N.

La probabilité de transition que nous cherchons et que nous prendrons comme estimation de l'inverse du temps de relaxation s'écrit alors

$$(4)\qquad W = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_j \int \frac{\sigma_{\Phi_j}}{\hbar}\, d\Omega_{\Phi_j}\,\overline{[\,|U(1,\, m+1;\, 2,\, m)|^2 + |U(1,\, n+1;\, 2,\, n)|^2]}.$$

La barre indiquant des moyennes sur les nombres d'occupations des phonons, la direction des vecteurs propagation et de polarisation, σ_{Φ_j} étant une distribution de fréquences. On a, par exemple :

$$(5)\qquad U(1,\, m\pm 1;\, 2,\, m) = -\left(\frac{\hbar^2}{4\pi M\omega_{\Phi_j}}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{\begin{matrix}(m_{\Phi_j}+1)^{\frac{1}{2}}\\ (n_{\Phi_j})^{\frac{1}{2}}\end{matrix}\right\} \sin(k.\varphi)\, G_{\Phi_j}(1,\, 2)\,;$$

$$(6)\qquad G_{\Phi_j}(1,\, 2) = \langle \varphi_2 \,|\, r^2(u.\varphi) - 4[x^2(u_x.\varphi_x) + y^2(u_y.\varphi_y) + z^2(u_z.\varphi_z)] + (r.\varphi)(r.u) \,|\, \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | g | \varphi_1 \rangle.$$

La même expression G intervient dans le second terme de W et l'on a $W = \overline{P}.\overline{G^2}$; W est donc le produit de deux facteurs dont l'un P, ne comporte que des grandeurs relatives au champ de phonons et, d'autre part, à la même structure que ceux déjà donnés ailleurs [(3), (4)], en particulier il montre une variation linéaire avec la température et du quatrième degré dans le champ magnétique. Dans le second facteur apparaissent deux particularités. Développons G à l'aide des expressions (2) et (3), en remarquant que g est indépendant du spin :

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} &G = ML'\langle b_+|g|a\rangle + NL'\langle b_-|g|a\rangle + LM'\langle a|g|b_-\rangle + LN'\langle a|g|b_+\rangle,\\ &2^{\frac{1}{2}}\langle b_+|g|a\rangle = \int (b - ic)\,ga\, d\tau\\ &\qquad = \int bga\, d\tau - i\int cga\, d\tau = \int ag(b - ic)\, d\tau = 2^{\frac{1}{2}}\langle a|g|b_-\rangle.\end{aligned}\right.$$

L'avant-dernière égalité est valable parce que a, b, c, fonctions d'onde d'état orbitaux non dégénérés sont réelles (ainsi que g); on a donc les égalités

$$\langle b_+|g|a\rangle = \langle a|g|b_-\rangle, \qquad \langle b_-|g|a\rangle = \langle a|g|b_+\rangle.$$

L'expression (7) peut donc s'écrire

$$(7')\qquad G = \langle b_+|g|a\rangle(ML' + LN') + \langle b_-|g|a\rangle(NL' + LN').$$

Si l'on substitue à L, M, etc., leur expression en fonction des α, α' et si, de plus, on tient compte des relations que nous avons établies, dans la Note précédente entre les α d'un même doublet de Kramers les termes indépendants du champ magnétique se réduisent dans chaque parenthèse, ce qui montre que les états stationnaires du système de spin doivent être calculés au deuxième ordre même pour le processus direct.

On voit aussi que les différences d'énergie avec des états orbitaux excités interviennent dans la relaxation du doublet fondamental.

La seconde particularité vient de la nature des f. o. a, b, c qui sont des orbitales moléculaires. Les éléments de matrices $\langle a \mid g \mid b \rangle$ doivent être estimées; le moyen utilisé en résonance pour traiter ce problème est de poser ces éléments de matrice proportionnels à ceux du même opérateur pris dans une base atomique (ici d_{xy}) de même symétrie. Dans le cas d'un opérateur tel que g qui est une fonction des variables angulaires pondérée par une fonction radiale, il semble raisonnable en première approximation de rattacher ce coefficient de proportionnalité au facteur de normalisation des orbitales moléculaires et de poser

$$\langle a \mid g \mid b \rangle = N^2 \langle dy_z \mid g \mid d_{xz} \rangle.$$

On peut déduire N^2 des résultats expérimentaux; dans le calcul du couplage spin-orbite on a posé

$$\langle Q \mid \zeta' L \mid P \rangle = N^2 \langle q \mid \zeta L \mid p \rangle, \qquad \text{soit} \quad \zeta' = \zeta N^2$$

(ζ' et ζ sont les constantes spin-orbite dans le cristal, et de l'ion libre, ζ' est déduite des mesures de susceptibilité; ζ des spectres optiques) pour le ferricyanure

$$\zeta' = 0{,}64\,\zeta, \qquad \text{d'où} \qquad N^2 = 0{,}64;$$

N^2 intervient dans W par son carré $(N^2)^2 \approx 0{,}40$, ce qui réduit W d'autant.

En conclusion, et dans le cadre des hypothèses et simplifications faites, la délocalisation de la charge semble rendre le processus de relaxation par modulation du champ cristallin moins efficace, toutes choses égales d'ailleurs, que dans les cristaux ioniques.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) KRONIG, *Physica*, 6, 1939.
(2) HUE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 307.
(3) V. VLECK, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 426.
(4) BRAY, BROWN et KIEL, *Tech. Report*, n° AF 90, John Hopkins.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, B. P. n° 4, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Dispersion diélectrique dans les cristaux de fluorure de lithium irradiés aux neutrons.* Note de Mme **Jacqueline Petiau**, présentée par M. Jean Wyart.

Des lames monocristallines de fluorure de lithium irradiées aux neutrons à la température ordinaire présentent entre 10^2 et 10^5 c/s deux domaines de relaxation. L'évolution du spectre de dispersion avec la température entre 100 et 500°C montre que les deux types de défauts dipolaires créés par irradiation sont indépendants de la présence des impuretés cationiques divalentes. L'un des deux complexes dipolaires est vraisemblablement formé par l'association d'une lacune d'ion lithium et d'une lacune d'ion fluor. D'autre part, les complexes formés par l'association d'une lacune de lithium à un cation divalent sont transformés et ne donnent pas lieu au phénomène de relaxation qui leur est associé.

Des monocristaux de fluorure de lithium ont été irradiés aux neutrons à des doses de 10^{17} à 10^{18} neutrons/cm^2 à la température ordinaire et à 77°K dans les conditions décrites par P. Bergé (1). Les mesures de dispersion diélectrique ont été effectuées entre 20 et 100°C et à des fréquences de 10^2 à 10^5 c/s.

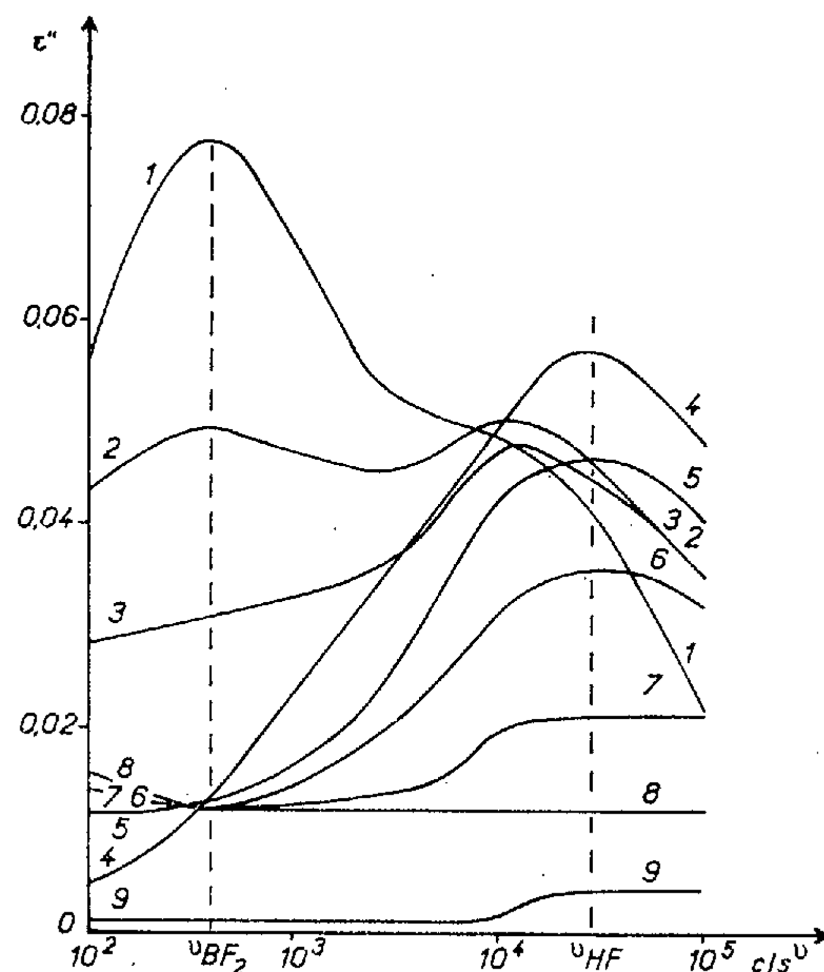
Les cristaux non irradiés de pureté courante (concentration en impuretés divalentes de l'ordre de 10^{-4}) présentent un seul domaine de relaxation à basse fréquence, que nous appellerons BF_1. Il n'est pas observable sur les cristaux recuits lentement refroidis et il est régénéré par une trempe à partir d'une température supérieure à 200°C.

Le dipôle responsable de cette dispersion est formé par l'association d'une lacune de lithium et d'un cation d'impureté divalente généralement Mg^{++} [(2), (3)]. L'énergie d'activation déterminée par la pente de la courbe $\log \nu : f(1/T)$ (ν, fréquence du maximum de l'absorption diélectrique) est 0,65 eV, énergie de saut des lacunes de lithium. Certains cristaux ne présentent pas ce domaine de relaxation; nous pensons qu'ils contiennent trop peu d'ions Mg^{++} pour donner lieu à un phénomène observable.

Dans les cristaux irradiés à la température du réacteur, deux domaines de relaxation sont observables avant tout traitement thermique (4). L'un, BF_2, correspond au même temps de relaxation et à la même énergie d'activation (0,65 eV) que BF_1. Le second a un temps de relaxation plus court et correspond à une énergie d'activation plus faible (environ 0,4 eV). Nous le nommerons domaine HF.

Nous avons étudié l'évolution des deux domaines BF_2 et HF avec la température en appliquant aux échantillons les traitements thermiques suivants : les cristaux étaient chauffés 30 mn à une température fixée, puis trempés. Il semble que l'équilibre thermique soit toujours pratiquement réalisé après ce temps de chauffage. Les pertes diélectriques entre 10^2 et 10^5 c/s étaient mesurées après chaque traitement, à des températures comprises entre 20 et 100°C. Les chauffages ont été effectués à des températures croissantes, jusqu'à 500°C.

L'amplitude du domaine BF_2 décroît dès 120°C et ce domaine a complètement disparu à 160°C. Le domaine HF se développe jusqu'à 160°C. La guérison thermique intervient ensuite et elle est complète à 280°C. Les cristaux ne présentent pratiquement pas de pertes diélectriques après un traitement à une température comprise entre 280 et 450°C. L'expérience conduit à ces résultats avec tous les échantillons étudiés, aussi bien avec les échantillons qui, avant irradiation, donnent des pertes par trempe, qu'avec ceux qui n'en donnent pas.



Variation de la partie imaginaire ε″ de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, à 50°C pour un monocristal de LiF irradié, à la température de la pile, avec une dose de 6.10^{17} neutrons/cm². Le réseau de courbes montre l'évolution des pertes diélectriques au cours des traitements thermiques :

1, mesures faites après l'irradiation et avant tout traitement thermique;
2 à 9, après 30 mn de chauffage et trempe.

Température de chauffage (°C)........	130	140	160	180	200	240	280	350-420
Courbe n°..........................	2	3	4	5	6	7	8	9

Les deux types d'échantillons se distinguent de nouveau par un chauffage à 500°C qui décolore le cristal et régénère le domaine BF_1, seulement dans les cristaux qui étaient susceptibles de présenter ce domaine avant irradiation.

L'irradiation à 77°K ne fait apparaître aucun domaine de relaxation diélectrique dans la gamme de fréquence utilisée. Les traitements thermiques laissent les pertes nulles jusqu'à la guérison totale avec décoloration qui intervient aux environs de 500°C et régénère le domaine BF_1 dans les mêmes conditions que sur les cristaux irradiés à la température du réacteur.

L'étude des pertes diélectriques a donc permis de déceler les effets suivants de l'irradiation aux neutrons :

1° elle transforme, quand ils existent, les dipôles formés par l'association d'une lacune de lithium et d'un cation divalent : ces dipôles réapparaissent à la décoloration du cristal, vers 500°C;

2° elle crée deux autres types de défauts dipôlaires qui ne sont pas liés directement à la présence d'impureté dans le cristal :

a. les dipôles « BF_2 » dont l'orientation dans un champ électrique correspond à une énergie d'activation de 0,65 eV, énergie associée au saut des lacunes de lithium. Nous pensons, en accord avec les mesures de conductibilité ([1]) que ces dipôles sont formés par l'association d'une lacune de lithium et d'une lacune de fluor. La mobilité de la lacune de lithium est très supérieure à celle du fluor et l'orientation du dipôle se ferait par saut de la lacune de lithium. Un calcul fait par la formule de Lidiard ([5]), en supposant les deux lacunes en position de plus proches voisins, pour un cristal irradié à 6.10^{17} neutrons/cm^2 conduit à une concentration de 10^{-4} pour ces dipôles avant tout traitement thermique;

b. les défauts dipolaires HF auxquels correspond une énergie d'activation d'environ 0,4 eV. Les mesures font penser qu'un processus, très probable sinon unique, de disparition des dipôles BF_2 est la formation des dipôles HF. Il est même possible que le seul défaut primaire soit le dipôle BF_2 et que le domaine HF soit observable aussitôt après irradiation parce que les cristaux ont atteint dans la pile une température où la transformation $BF_2 \rightarrow HF$ est commencée.

L'irradiation à 77°K conduit seulement au premier effet : la transformation des dipôles liés aux impuretés divalentes. Ceci confirme les conclusions de Bergé qui a constaté que l'irradiation à la température de l'azote liquide ne produit pas d'associations d'une lacune de fluor et d'une lacune de lithium capables d'émettre des porteurs pour la conductibilité électrique.

De nouvelles expériences devront montrer la relation entre la dose d'irradiation et le nombre des dipôles formés, et préciser la cinétique d'établissement de l'équilibre à chaque température.

(1) P. Berge, *Thèse*, Paris, 1961.
(2) J. S. Dryden et J. Meakins, *Faraday Soc. Disc.*, 23, 1957, p. 39.
(3) H. Curien et C. Petitjean, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 254.
(4) H. Curien et J. Fructus, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 850.
(5) A. B. Lidiard, *Hand. Physik*, 20, 1957, p. 312.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la polarisation des γ suivant la désintégration β de* ^{41}A. Note (*) de MM. **Marc Chabre** et **Pierre Depommier**, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré la corrélation β, γ polarisé circulairement dans ^{41}A et trouvé A = 0,09 ± 0,05. Ce résultat est compatible avec un élément de matrice de Fermi $M_f = 0$.

1. La mesure de la corrélation β, γ polarisé circulairement permet de connaître la contribution de l'élément de matrice de Fermi, et donc de tester la règle de sélection due au spin isotopique, dans les transitions $\Delta J = 0$, non, $\Delta T \neq 0$. Or la règle de sélection $\Delta T = 0$ est une condition nécessaire pour la validité de la théorie de la conservation du courant vectoriel. Dans le cadre de cette théorie, les déviations à la règle de sélection doivent s'expliquer entièrement par les impuretés de spin isotopique [1].

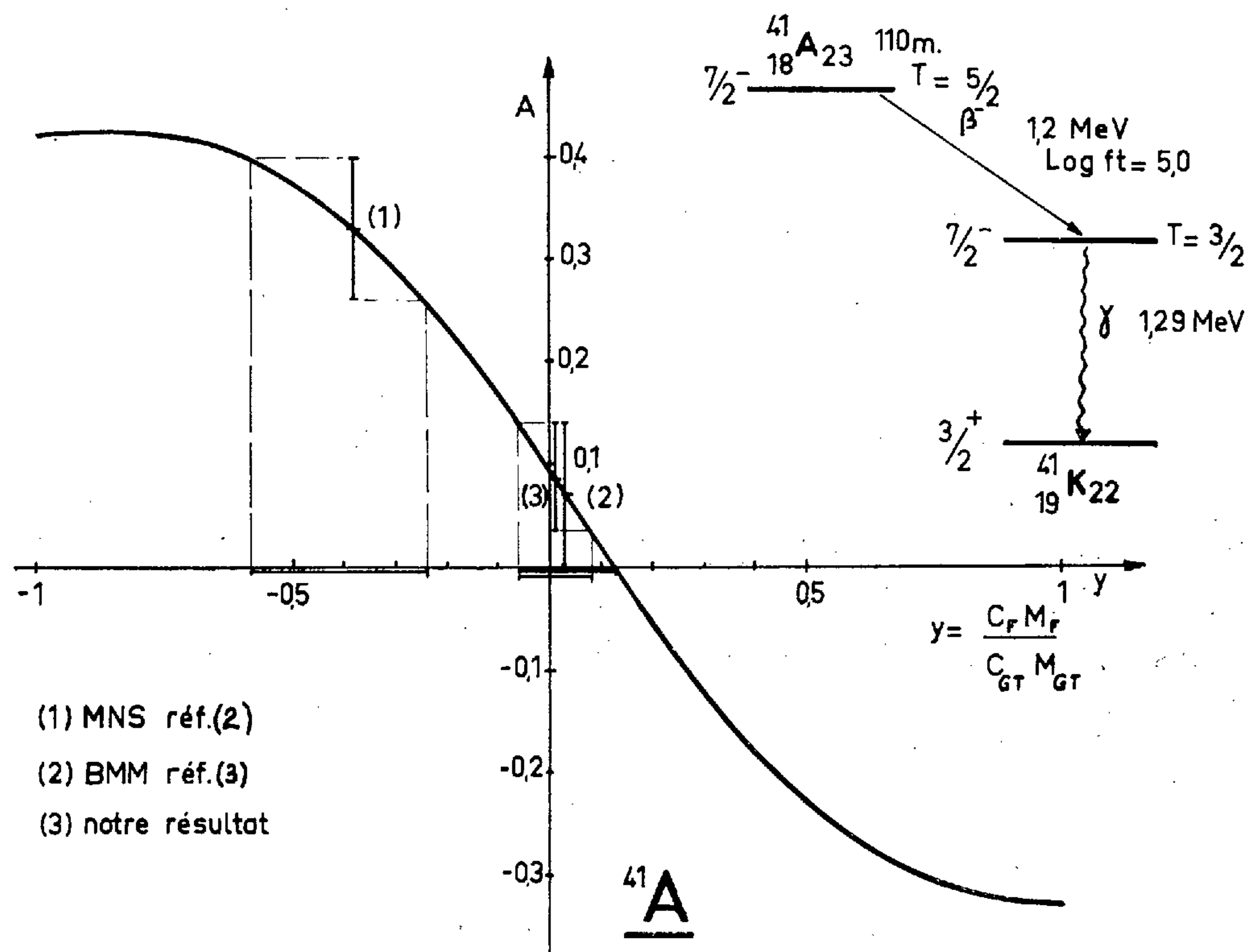
2. Nous avons étudié le cas de ^{41}A. Deux mesures avaient déjà été faites, avec des résultats incompatibles : les coefficients de corrélation trouvés étaient respectivement A = 0,33 ± 0,07 [2] et A = 0,07 ± 0,07 [3].

Nous utilisons la méthode de diffusion en avant [4]. Notre aimant diffuseur est sensiblement plus gros que ceux des autres auteurs; nous pouvons ainsi utiliser des sources de plus grand diamètre et le détecteur γ est mieux protégé du rayonnement direct. L'électronique est un circuit rapide-lent dont la voie β a été étudiée particulièrement pour supporter de très forts taux de comptage. Les résultats sont enregistrés automatiquement. L'ensemble de l'appareillage a été étalonné avec ^{60}Co et ^{22}Na, dont les coefficients de corrélation, bien connus, sont respectivement — 0,33 et + 0,33, et dont les γ ont sensiblement la même énergie que le γ de la transition $^{41}\mathrm{A} \to {}^{41}\mathrm{K}$. Les sources, 1 cm de diamètre, ont été préparées sur support de mylar de 1 mg/cm^2.

Le ^{60}Co est déposé par électrodéposition et le ^{22}Na par séchage de microgouttes. Des modifications de réglage de l'électronique faites entre plusieurs étalonnages, n'ont pas changé les résultats. Une précision statistique de 5 % est obtenue en une semaine de comptage ininterrompu.

Le ^{41}A, obtenu par irradiation de ^{40}A dans la pile du Centre d'Études nucléaires de Grenoble était transféré dans un petit cylindre d'aluminium (1 cm de diamètre; 0,5 cm de hauteur; 0,2 mm d'épaisseur) fermé à ses deux extrémités par du mica (5 mg/cm^2). ^{41}A ayant une période de 110 mn, nous avons fait un montage avec réserve de gaz, dont la pression était asservie au taux de comptage γ, ce qui nous a permis de travailler 4 à 6 h à taux de comptage constant avec la même source. La durée d'un cycle

de mesure était de 40 s. Nous avons divisé le nombre de coïncidences par le nombre de γ correspondant pour éliminer les petites fluctuations d'intensité de la source et une très faible sensibilité du compteur γ au champ magnétique. Nous avons vérifié que le compteur β était totalement insensible au champ, à 10^{-4} près. Les coïncidences fortuites ont été mesurées par la méthode de deux sources indépendantes, la durée de vie du niveau excité de ^{41}K rendant délicate cette mesure par retard artificiel. Cette



Rapport des éléments de matrices correspondants aux résultats expérimentaux.
La courbe théorique est tracée d'après la référence ([1]).

correction a toujours été inférieure à 20 %. Les autres corrections : rétrodiffusion, absorption dans les parois ont été estimées nettement inférieures à 10 %.

Nous avons effectué dix mesures, utilisant deux taux de comptage différents d'un facteur 2. Les résultats sont cohérents et donnent : $A = 0{,}09 \pm 0{,}05$, confirmant et précisant le résultat de Bloom ([3]), mais nettement en contradiction avec celui de Mayer-Kuckuk ([2]).

Les limites déduites pour l'élément de matrice de Fermi sont : $-0{,}03 < M_f/M_{gt} < 0{,}03$. Ce résultat est donc conforme à la règle de sélection $\Delta T = 0$ dans les transitions de Fermi et compatible avec la théorie de la conservation du courant vectoriel.

Résultats expérimentaux et corrections pour ^{60}Co, ^{22}Na *et* ^{41}A.

Source.	Date.	$2\frac{N^1-N^2}{N^1+N^2}$ (%).	Correct. coïncid. fortuites.	Correct. coïncid. $\gamma-\gamma$.	$\overline{(v/c)}^{-1}$.	Effet net (%).	A.
^{60}Co....	12-19 mars	— 0,873	1,26	1,05	1,55	— 1,81 ± 0,1	— 0,33 (*)
^{22}Na....	26 mars au 4 avril	+ 0,939	1,27	1,06	1,38	+ 1,75 ± 0,1	+ 0,33 (*)
^{60}Co....	30 avril au 7 mai	— 1,098	1,03	1,06	1,55	— 1,87 ± 0,1	— 0,33 (*)
^{41}A....	8 mai au 15 juin	+ 0,290	1,17	1,00	1,17	+ 0,40 ± 0,2	+ 0,09 ± 0,05
^{60}Co....	30 mai au 5 juin	— 1,066	1,02	1,06	1,55	— 1,75 ± 0,1	— 0,33 (*)

(*) Valeurs de référence.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) C. BOUCHIAT, *Thèse*, Université de Paris, n° 4450, 1960.

(2) MAYER-KUCKUK, R. NIERHAUS et U. SCHMIDT-ROHR, *Z. Physik*, 157, 1960, p. 589.

(3) S. D. BLOOM, L. G. MANN et J. A. MISKEL, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 9.

(4) H. SCHOPPER, *Nuclear Instr.*, 2, 1958, p. 158.

(*Laboratoire de Physique nucléaire,*
Université de Grenoble et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence d'un champ magnétique extérieur sur la résonance magnétique nucléaire du fer pulvérulent.* Note de M. **Bernard Mercier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — L'influence d'un champ magnétique extérieur sur la résonance magnétique nucléaire du ^{57}Fe sous forme de « moustaches » a déjà été étudiée par Budnick et al. ([1]). Nous donnons ici les résultats d'expériences plus poussées portant sur deux poudres de fer de répartitions granulométriques différentes : ils sont en bon accord avec la théorie élaborée par J. N. Aubrun et J. Hervé ([2]), et avec leurs expériences portant sur le cobalt métallique en poudre ([3]).

Nous rappelons que ces auteurs ont introduit la notion de « champ critique » H_0, valeur minimale du champ qu'il faut appliquer à une paroi de Bloch pour la supprimer. Les échantillons utilisés ayant une certaine répartition granulométrique, il faut introduire une distribution de valeurs de H_0 définie par $F(H_0)$ (fonction de répartition). L'amplitude du signal est alors

$$(1)\qquad S(H) = 1 - \frac{3}{2}\sin^2\alpha\left(\frac{1}{H}\right)\int_0^H F(H_0)\,dH_0 - \frac{3}{2}(2-3\sin^2\alpha)\left(\frac{1}{H}\right)^3\int_0^H H_0^2\,F(H_0)\,dH_0,$$

α étant l'angle du champ extérieur H et du champ radiofréquence.

Méthode expérimentale. — La difficulté rencontrée dans la mesure de l'amplitude du signal de résonance nucléaire du fer tient à deux principales causes :

1° Le faible pourcentage d'isotope de ^{57}Fe (2,245 %) donne un signal diminué dans un rapport 41/1 ; l'intensité souffre aussi, par rapport au cobalt de la valeur plus faible de la fréquence de résonance ($\gamma_n H_0/2\pi = 213$ MHz pour le cobalt, 45,45 MHz pour le fer).

2° Variation assez importante du μ_r du fer en présence d'un champ magnétique extérieur.

Pour ces raisons j'ai été amené à utiliser un appareillage spécial constitué d'un autodyne à grande sensibilité [dérivé des montages de Robinson ([4]) et Knight ([5])] intégré dans un montage « Lock-in ».

Dans l'autodyne utilisé, le niveau d'oscillation est directement relié au coefficient de surtension du circuit dans lequel se trouve l'échantillon, lequel varie beaucoup quand le champ magnétique extérieur appliqué H varie.

Afin d'être sûr d'opérer toujours dans les mêmes conditions de sensibilité, Q et niveau d'oscillation, il a fallu amortir artificiellement le circuit oscillant de l'autodyne, à l'aide de résistances variables, et régler cette action en fonction du champ H. On mesure en permanence le niveau d'oscillation H. F.

Expériences. — Les échantillons sont constitués de poudres de fer carbonyle MC et MCP obtenues par le procédé Mond, dont nous donnons (*fig.* 1) les répartitions granulométriques. L'échantillon est placé dans la bobine du circuit oscillant de l'autodyne. Cette bobine (reliée au reste de l'appareillage par un cable coaxial de 15 cm environ) est située dans l'entrefer d'un électroaimant.

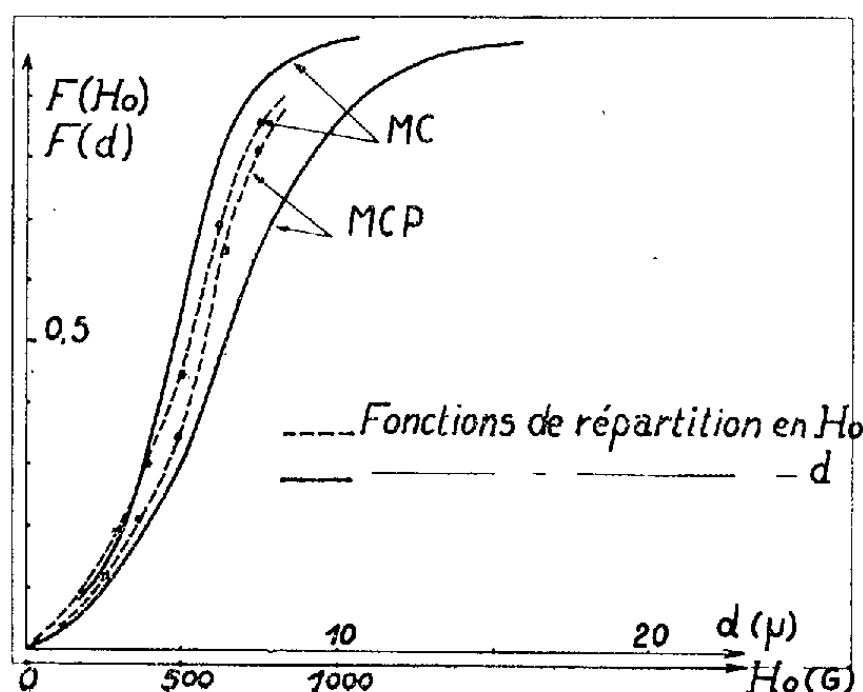


Fig. 1.

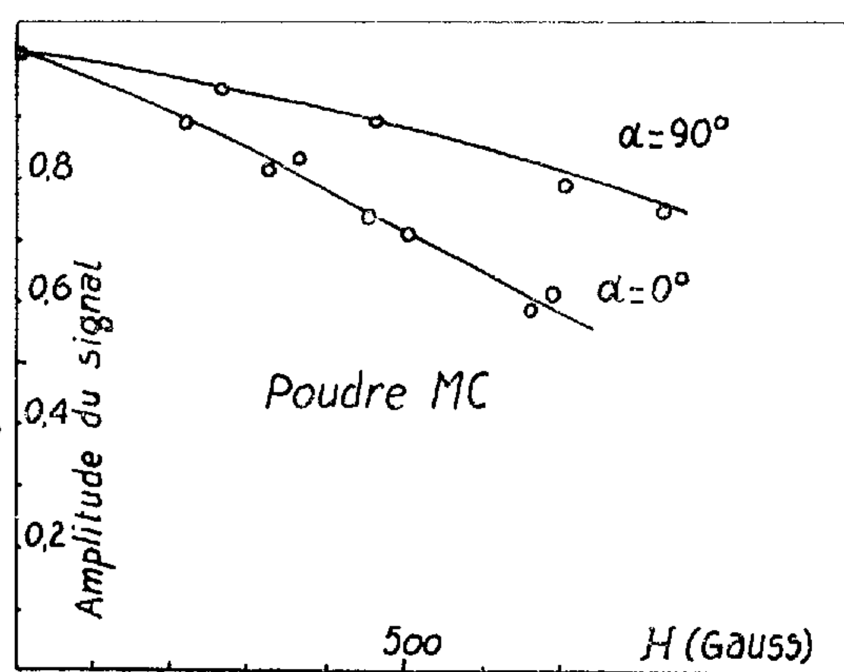


Fig. 2.

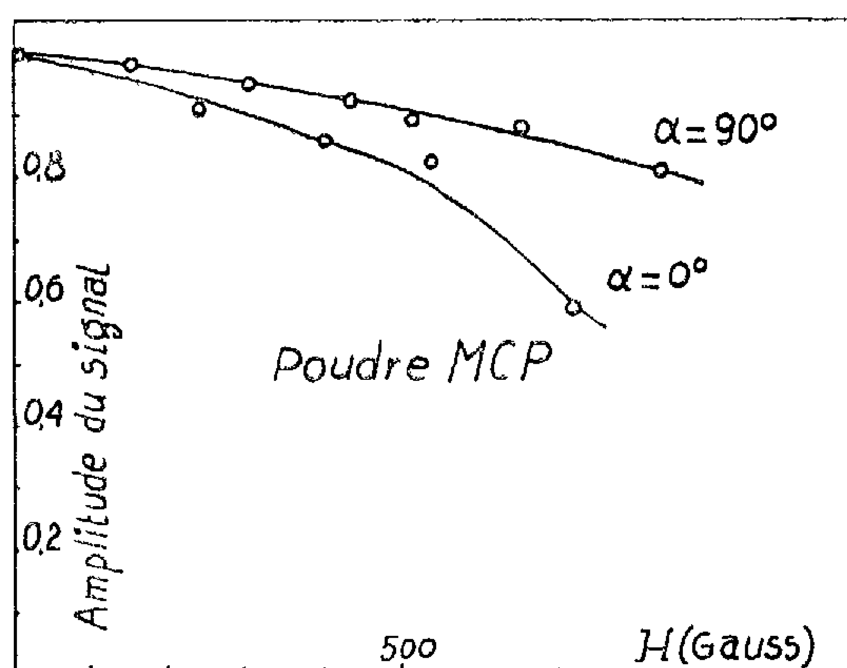


Fig. 3.

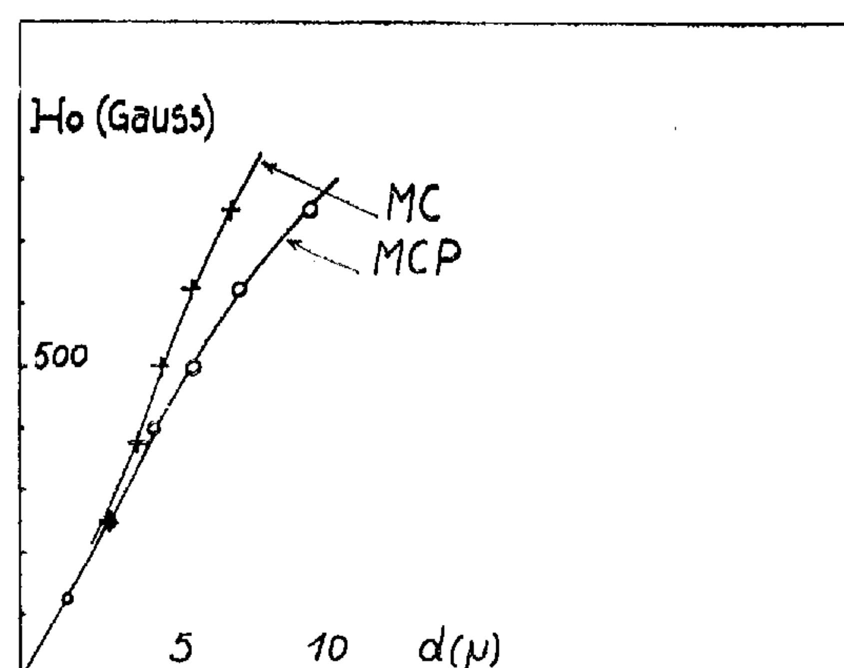


Fig. 4.

L'angle du champ continu appliqué H et du champ H. F. dans la bobine peut être facilement mesuré.

Les résultats obtenus (mesure de l'amplitude du signal pour $\alpha = 90^0$ et $\alpha = 0^0$) sont donnés sur les figures 2 et 3. On remarquera l'effet très sensible de l'orientation.

Vérification de la théorie. — On sait que pour $\alpha = 54^0 54'$ ($\sin^2 \alpha = 2/3$) la relation (1) s'écrit

$$F(H_0) = 1 - \frac{d(H_0 S_{54^\circ})}{dH_0},$$

or

$$S_{0^\circ} = 3 S_{54^\circ} - 2 S_{90^\circ}.$$

De nos mesures nous déduisons donc directement $S_{54°}$ puis la fonction de répartition F (H_0). Les conditions étaient ici parfaitement définies : non seulement la courbe (1) donne la granulométrie, mais aussi on s'est assuré au microscope électronique que les grains étaient parfaitement sphériques.

De l'accord des fonctions de répartition F (d) et F (H_0) on déduit que le champ critique H_0 est une fonction linéaire de d (*fig.* 4). Il est à remarquer que la poudre MCP possède un champ critique de valeur inférieure à celle du champ critique de la poudre MC.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les teneurs en carbone sont différentes (0,10 % pour MCP et 0,04 % pour MC). Une faible teneur en carbone facilite le déplacement de paroi et diminue donc H_0.

Conclusion. — Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence d'un champ magnétique extérieur sur le déplacement des parois de Bloch, ainsi que l'influence très nette de la concentration en impuretés (carbone principalement), résultats qui sont à comparer à ceux obtenus par J. N. Aubrun dans le cobalt métallique.

Il est à remarquer que la pente moyenne de la courbe $H_0 = f(d)$ est identique à celle du cobalt.

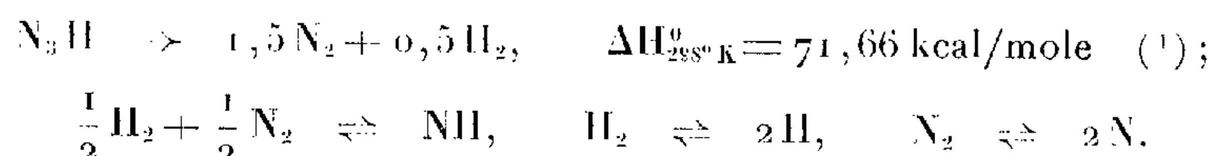
(1) J. I. Budnick, L. J. Bruner, R. J. Blume et E. L. Boyd, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1205.
(2) J. N. Aubrun et J. Hervé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2747.
(3) J. N. Aubrun et J. Hervé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4012.
(4) F. N. H. Robinson, *J. Sc. Instr.*, 36, 1959, p. 481.
(5) W. D. Knight, *R. S. I.*, 32, n° 1, 95, 1961.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul théorique des caractéristiques des ondes explosives se propageant dans l'acide azothydrique pur ou dilué.* Note de MM. **Issam Hajal** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Pascal.

Les célérités des ondes explosives stables se propageant dans HN_3 gazeux pur ou dilué par des gaz inertes sont calculées à l'aide de la théorie de Chapman-Jouguet, et ces valeurs comparées aux données expérimentales.

Le calcul repose sur la théorie de Chapman-Jouguet. Plusieurs méthodes de résolution des équations qui en résultent ont été proposées, mais toutes exigent la détermination de la composition des gaz brûlés à différentes pressions et températures, ainsi que leurs enthalpies. Pour cela, nous avons pris en considération les réactions suivantes :



$$N_3H \rightarrow 1,5\,N_2 + 0,5\,H_2, \qquad \Delta H^0_{298^\circ K} = 71,66 \text{ kcal/mole} \quad (^1);$$

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NH, \qquad H_2 \rightleftharpoons 2H, \qquad N_2 \rightleftharpoons 2N.$$

Les données thermodynamiques concernant la dissociation de l'hydrogène et la formation du radical NH se trouvent dans les références [2] et [3]. Pour la dissociation de l'azote nous avons corrigé les données de la référence [2] en prenant comme enthalpie de dissociation la valeur récente $\Delta H^0_0 = 225,1$ kcal/mole au lieu de 170,2 kcal/mole. Les composés de N_2 et H_2 tels que NH_3 sont pratiquement inexistants à l'équilibre aux hautes températures atteintes.

Pour la résolution des équations théoriques conduisant aux caractéristiques de l'onde nous avons utilisé la méthode exposée par Ribaud et Manson [4], qui présente l'avantage de ne pas faire intervenir explicitement le rapport des chaleurs spécifiques ou le coefficient d'expansion isentropique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I. Les gaz immédiatement devant (indice 1) et ceux immédiatement derrière l'onde explosive (indice 2) seront considérés comme parfaits et en équilibre thermodynamique.

Les symboles utilisés sont :

P, pression; v, volume spécifique $= 1/\rho$; T, température; D, célérité calculée; ρ, masse spécifique; D_∞, célérité de l'onde dans un tube de diamètre théoriquement infini, déterminée à partir des données expérimentales [5].

Rappelons que dans cette méthode, l'état 2 ou C. J. est identifié avec le point supérieur de contact de la droite issue des conditions initiales (P_1, ρ_1) avec la courbe d'Hugoniot ou adiabatique dynamique $P = f(1/\rho)$. Ce point est déterminé soit géométriquement, soit analytiquement [minimum du facteur $(P - P_1)/(v_1 - v)$].

TABLEAU I.

Composition.	P_1 (mm Hg).	$\frac{P_2}{P_1}$.	$\frac{\rho_2}{\rho_1}$.	T_2 (°K).	D (m/s).	D_∞ (m/s).
N_3H	100,0	59,0	1,82	4 231	2 727	2 802
N_3H	25,0	55,5	1,81	3 924	2 650	2 778
N_3H	10,0	53,0	1,80	3 736	2 596	2 774
50 % N_3H + 50 % N_2	50,0	35,0	1,845	3 526	2 276	2 320
50 % N_3H + 50 % A	50,0	36,9	1,79	3 747	2 203	2 277
50 % N_3H + 50 % He	50,0	36,9	1,79	3 747	2 926	3 056
50 % N_3H + 50 % H_2	50,0	32,5	1,81	3 300	2 787	2 882

Pour préciser l'influence de la méthode de détermination du point 2 ou C. J. sur les résultats obtenus nous avons refait le calcul dans quelques cas en remplaçant la condition de tangence par la relation

$$-\gamma_2 \frac{P_2}{v_2} = \frac{P_2 - P_1}{v_2 - v_1} \quad (^6),$$

où γ_2 est le rapport des chaleurs spécifiques des gaz brûlés dans l'état 2. La conduite du calcul est analogue à la marche exposée par Edse [7] à cette différence près que nous utilisons le rapport des chaleurs spécifiques au lieu du coefficient d'expansion isentropique. Le tableau II donne les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Composition.	P_1 (mm Hg).	$\frac{P_2}{P_1}$.	$\frac{\rho_2}{\rho_1}$.	γ_2.	T_2 (°K).	D (m/s).
50 % N_3H + 50 % N_2	50,0	32,7	1,74	1,305	3 499	2 278
50 % N_3H + 50 % A	50,0	34,5	1,70	1,39	3 712	2 209
50 % N_3H + 50 % He	50,0	34,5	1,70	1,39	3 712	2 934
50 % N_3H + 50 % H_2	50,0	31,1	1,74	1,307	3 283	2 791

L'emploi du coefficient d'expansion isentropique au lieu du rapport des chaleurs spécifiques devrait conduire à des célérités D légèrement plus faibles [7]. On constate aussi que T_2 et D sont très proches de celles données dans le tableau I alors que P_2 et ρ_2 en diffèrent davantage.

Comparaison entre célérités calculées et celles mesurées. — L'examen des deux dernières colonnes du tableau I montre que D calculé est inférieur à D_∞ expérimental, l'écart relatif dépassant nettement la limite d'incertitude, et étant d'autant plus fort que la pression est basse. Ceci semble indiquer que l'une au moins des hypothèses concernant les états 1 et 2 n'est pas réalisée en fait.

Au cas où les gaz n'obéiraient pas à la loi des gaz parfaits, l'écart devrait être d'autant plus faible que la pression est basse, ce qui n'est point le cas. On peut entre plusieurs autres hypothèses supposer que l'écart observé est dû à un défaut d'équilibre thermochimique dans l'état 2. Les études de Hall et Russo [8] sur les gaz à la sortie des tuyères supersoniques montrent que le retard à l'établissement de l'équilibre dépend essentiellement de la pression et varie en sens contraire : ceci est en accord avec

nos résultats sur N_3H entre 10 et 100 mm Hg. Le défaut pourrait résulter d'un ou plusieurs facteurs tels que retard à l'équipartition de l'énergie entre les différents degrés de liberté, présence d'un composé exothermique intermédiaire comme NH_3 en concentration hors d'équilibre, retard à la dissociation. La fraction d'hydrogène dissocié à l'équilibre est assez forte comme le montrent les chiffres suivants :

(Mélange initial N_3H pur)

P_1 (mm Hg).	% N_2.	% H_2.	% N.	% H.
100	65,43	9,198	0,109	25,26
25	64,49	7,464	0,085	28,04
10	63,84	6,485	0,063	29,61

et l'écart entre la théorie et l'expérience varie dans le même sens qu'elle.

(1) P. Gray et T. C. Wadington, *Proc. Roy. Soc.*, 235, 1956, p. 106.
(2) V. N. Huff, S. Gordon et V. E. Morel, *National Advisory Committee for Aeronautics*, Washington, Report n° 1037, 1950.
(3) J. J. Ward et M. A. Hussey, 3e *Symposium on Combustion, Flames and Explosive Phenomena*, Williams and Wilkins Cie, Baltimore, 1959, p. 606.
(4) G. Ribaud et N. Manson, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 341, 1958, p. 176-187.
(5) I. Hajal et J. Combourieu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2346.
(6) B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*, Academic Press, New York, 1951.
(7) R. Edse, *Wright Air Development Center*, Tech. Report 54-416, 1956.
(8) J. G. Hall et A. L. Russo, *Studies of Chemical nonequilibria in hypersonic nozzle flows; Conference in Kinetics, Equilibria and Performance of high temperature systems*, Pacific Palisades, 1959.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoires de Chimie générale et de Chimie X.)

PHYSICOCHIMIE. — *Augmentation de vitesse du soluté dans l'écoulement capillaire et poreux des solutions.* Note (*) de M. **Jaques Bourdillon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans l'écoulement de solutions aqueuses par un tube de 0,7 mm de diamètre, les solutés à grosses molécules se déplacent plus vite que la vitesse moyenne de l'eau. Dans l'écoulement en milieux poreux fins, même les solutés de petite taille (sels minéraux, saccharose) en font autant. On attribue cela au déplacement centripète des particules dans l'écoulement laminaire cylindrique.

Des travaux récents [(1) à (4)] ont montré qu'une particule, suspendue dans un liquide en écoulement laminaire qui offre un gradient de vitesse transversal non uniforme, subit une poussée latérale dans le sens d'un gradient de vitesse décroissant. Cet effet, attribué aux forces de Magnus, créées par la rotation de la particule, serait proportionnel à la quatrième puissance du diamètre de celle-ci. Dans un tube cylindrique, cet effet provoque un accroissement de la concentration du soluté ou suspensoïde dans la région axiale. Comme la vitesse d'écoulement sur l'axe est exactement deux fois la vitesse moyenne de débit, on en conclut que dans l'écoulement laminaire cylindrique de Poiseuille la vitesse moyenne du soluté doit toujours être supérieure à la vitesse moyenne du solvant.

La démonstration directe de cette différence se heurte à des difficultés considérables. On peut y obvier en alternant solvant et solution et en comparant les répartitions solutés observées dans les régions limites avec celles qu'exigerait la théorie. Cette façon d'aborder le problème offre une complication nouvelle due à la diffusion moléculaire, dont il faut tenir compte dans l'évaluation des résultats. Considérons d'abord l'écoulement capillaire.

Qu'on imagine (*voir* la figure) un tuyau de longueur OB et de capacité S, rempli de solvant. On y introduit, à partir de la gauche, un volume de solution de concentration C_0 égal à S/2. Cette solution pénètre dans le solvant sous forme d'un paraboloïde de hauteur OB. Dans chaque petit segment de tube, appelons C la « concentration » du soluté, c'est-à-dire la quantité du soluté divisée par le volume du segment. De simples considérations géométriques montrent qu'en l'absence de diffusion, la concentration relative C/C_0 est donnée par la droite AB. En cas de diffusion moléculaire, comme l'a démontré Taylor (5), théoriquement et expérimentalement, la droite AB se transforme en une sigmoïde A'B', centrée sur un point ($C/C_0 = 0{,}5$ et $x = OB/2$) qui correspond à la vitesse moyenne du liquide. Si, d'autre part, le soluté, sans être affecté par la diffusion, subit un déplacement centripète qui augmente sa concentration vers l'axe, sa répartition doit être donnée à peu près par la courbe A''B. Si tout le soluté était au départ déjà concentré sur l'axe, on aurait dans ce cas extrême $C/C_0 = 1$ de 0 jusqu'à B.

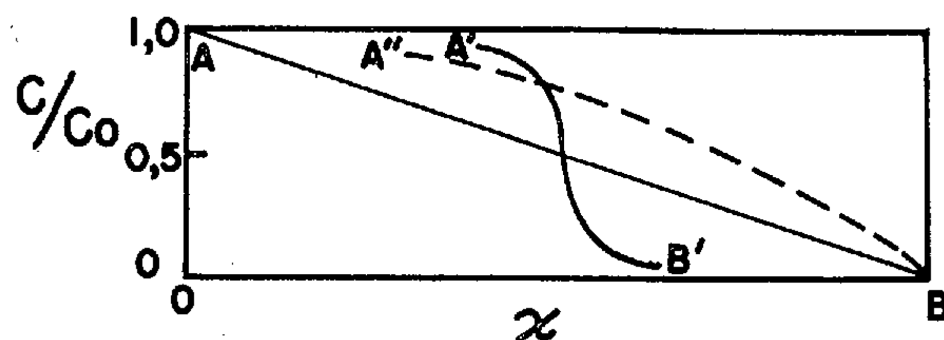
Ce diagramme représente la façon la plus simple d'illustrer la situation. En pratique, comme on ne peut guère, à moins d'avoir affaire à une substance colorée, déterminer les concentrations le long du tube, on continue à

pousser davantage de solution dans le tube en même temps qu'on recueille et analyse le liquide de sortie. Les concentrations sont portées sur un graphique et comparées aux valeurs théoriques. Les profils permettent de tirer des conclusions analogues à celles que donnerait l'observation directe.

Nous avons employé des tubes de plastique de 0,7 mm de diamètre et de 2,6 et 10 m de long, de capacité mesurée, munis à une extrémité d'un robinet à plusieurs voies et d'une seringue (ou autre dispositif) pour l'introduction du matériel. Les échantillons sont recueillis à l'autre extrémité, pesés et analysés. Nos observations sont en accord avec les résultats attendus, à savoir :

Solutés à diffusion rapide (KSCN, KH_2PO_4) : les courbes sont toujours du type A'B'.

Solutés à diffusion moyenne (protéine ou polysaccharide, poids moléculaire $\simeq$ 100 000, $D \simeq 5.10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$) : les courbes données par des solutions à 1 % sont du type A″B si l'écoulement est rapide ($3\ cm.s^{-1}$) et se rapprochent de A'B' si l'écoulement est lent.



Suspension à diffusion négligeable (globules rouges) : courbes de type A″B, indiquant un excès de concentration de 40-50 %.

Il est donc aisé de démontrer le déplacement en avant de solutés à grosses molécules, qui subissent le plus fort déplacement centripète et sont, en même temps, peu affectés par la diffusion.

Dans d'autres expériences, nous avons intercalé la solution entre deux portions de solvant. Le profil théorique est alors, cela va sans dire, tout autre. Les conclusions sont les mêmes : globules rouges et protéine apparaissent d'abord bien en excès des valeurs théoriques, suivis des sels. Sous l'aspect d'une courbe en cloche resserrée et parfaitement symétrique ([5]), ceux-ci se déplacent exactement à la vitesse moyenne du liquide. On peut ainsi obtenir une résolution très appréciable d'un mélange sel-protéine.

Considérons maintenant l'écoulement en milieu poreux. Faute de données exactes, on ne peut pas l'illustrer théoriquement. On imagine qu'en dépit de la complexité des structures, l'écoulement y est essentiellement laminaire cylindrique, donc que l'accroissement de vitesse du soluté devrait aussi s'y manifester. Nous avons fait usage d'un dispositif placé dans une boîte étanche pour éviter toute évaporation, qui rappelle la chromatographie descendante sur papier et de matériaux divers tels que papiers Whatman nos 4 et 50, papiers de verre, toile de verre, nylon. On procède essentiellement comme avec le tube capillaire, c'est-à-

dire qu'on place des quantités de solution et de solvant, exactement mesurées et dans l'ordre désiré, dans la cuvette supérieure et qu'on recueille les gouttes au bas du matériel. Les résultats sont très uniformes et se résument ainsi :

1. Lorsqu'un échantillon de solution, suivi d'eau, est introduit dans un appareil sec, il se fait, en général, une grosse accumulation frontale de soluté. Par exemple, les premières gouttes effluentes d'une solution 0,01 M de KH_2PO_4 sur cellulose sont quatre fois plus concentrées que l'original. Cette expérience n'a pas de parallèle dans le tube capillaire.

2. Lorsqu'on intercale une solution entre deux portions d'eau, le soluté apparaît toujours sous forme de profil en cloche et a toujours de l'avance sur l'eau. Par exemple : une feuille de Whatman n° 4, mesurant 13×13 cm, reçoit d'abord 3,5 cm^3 d'eau, ce qui la sature à peu près, puis 1 cm^3 de 0,005 M KH_2PO_4, suivi d'eau. Les premières traces de sel apparaissent à la sortie quand 2 cm^3 ont été recueillis; le maximum est à 3 cm^3 et la courbe retombe à zéro à environ 4 cm^3. L'expérience prend quelques heures et tout le sel est ainsi recouvré. Si le sel s'était déplacé à la même vitesse que l'eau, la pointe de la cloche devrait être exactement à 4 cm^3, l'accroissement de vitesse relatif est donc $4/3 = 1,33$. Le phénomène s'observe avec toutes les substances étudiées, même avec celles qui s'absorbent en partie et qu'on ne récupère pas complètement, comme les protéines. L'augmentation de vitesse varie de 1,1 à 1,4, selon la concentration et la nature du soluté et la nature du matériel poreux. Pour une raison encore obscure, le phosphate, par exemple, se déplace plus vite que le thiocyanate sur cellulose, moins vite sur verre. On obtient ainsi facilement la résolution partielle de mélanges.

Le passage d'une solution à travers un milieu poreux doit être un phénomène très complexe. Par analogie avec les résultats d'expériences semblables avec le tube capillaire, on suppose que les courbes en cloche sont l'effet de la diffusion transversale, qui n'empêche pas cependant l'accélération du soluté. Les détails du mécanisme restent à élucider.

Le phénomène étudié ici doit jouer un rôle significatif dans de nombreux cas naturels, circulation du sang et des liquides interstitiels, mouvement des minéraux dans les eaux souterraines, érosion des sols. Il pourrait aussi servir de base à une nouvelle méthode analytique.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) H. Tollert, *Chem.-Ing.-Technik*, 26, 1954, p. 141-150; *Elektrochem.*, 59, 1955, p. 917-926; 60, 1956, p. 1024-1033; 61, 1957, p. 1224-1230.
(2) T. V. Starkey, *Brit. J. Appl. Phys.*, 6, 1955, p. 34-37; 7, 1956, p. 52-55; T. V. Starkey et al., *Ibid.*, 12, 1961, p. 545-553.
(3) G. Segré et A. Silberberg, *Nature*, 189, 1961, p. 209-210.
(4) H. L. Goldsmith et S. G. Mason, *Nature*, 190, 1961, p. 1095-1096.
(5) G. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, séries A, 219, 1953, p. 186-203.

(*Division of Laboratories and Research, New York State Department of Health, Albany, New York.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes intensité-potentiel d'électrodes à hydrogène dans l'eutectique* LiCl—KCl. *Étude de l'eutectique pur*. Note de MM. **Jacques Polart**, **Paul Degobert** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

Le tracé des courbes intensité-potentiel dans l'eutectique LiCl-KCl a permis de préciser les domaines de corrosion des métaux susceptibles de servir d'électrodes et de présenter une hypothèse sur le mécanisme de la réaction d'ionisation de l'hydrogène.

Le problème des piles à combustibles à haute température conduit à étudier le comportement d'électrodes à gaz dans les bains de sels fondus. Dans le présent travail, nous nous sommes adressés à l'eutectique LiCl-KCl (F 352°C) qui se révèle un électrolyte assez bien étudié et facile à mettre en œuvre [(1), (2), (3), (4)].

L'étude expérimentale a été effectuée dans une demi-pile, analogue à celle décrite par G. Delarue (5), en utilisant une électrode à gaz constituée par un tube percé d'un nombre connu de trous identiques (5). La surface immergée était de 1,5 cm². L'électrode de référence est constituée par un tube de porcelaine « Pythagoras » contenant une solution de chlorure de platine 5.10^{-2} M dans l'eutectique, dans laquelle plonge un fil de platine [(1), (2), (3)]. La porcelaine « Pythagoras » assurant la conductibilité électrique par échange d'ions potassium (6), cette électrode est utilisable dans tous les sels fondus contenant des ions K^+. Tous les potentiels sont donnés par rapport à cette électrode. Les courbes intensité-potentiel ont été tracées à 400°C.

En ne prenant pas de précautions spéciales pour éliminer l'eau de l'électrolyte, on obtient en réduction vers — 1 200 mV une vague généralement attribuée à la réduction des traces d'eau contenues dans le solvant (4). La hauteur de cette vague est toujours très faible (1 à 2 mA/cm²) et ne limite nullement le domaine d'électroactivité de l'électrolyte. Nous n'avons pas jugé utile dans ces conditions, d'assurer une parfaite déshydratation du solvant. D'après les mesures des potentiels d'équilibre faites par Laitinen et Liu (2), le domaine d'électroactivité du solvant doit être limité en oxydation par la décharge des ions chlore vers 320 mV et en réduction, par la décharge des ions lithium à — 3 300 mV, soit un domaine de 3 620 mV. Le calcul thermodynamique de la tension de décomposition à 700°K donne 3 690 mV pour LiCl pur et 3 850 mV pour KCl pur. Par le tracé des courbes intensité-potentiel, nous avons trouvé un domaine d'électroactivité de 3 700 mV.

Les courbes intensité-potentiel de l'hydrogène sur les différents métaux susceptibles de servir d'électrodes (or, platine, platine rhodié, platine irridié, palladium) ainsi que les courbes de corrosion (courbes en présence d'azote), sont rassemblées sur la figure 1. On voit d'après ces courbes que

les métaux étudiés ne permettent pas d'atteindre le mur anodique du solvant ils présentent tous un potentiel de corrosion inférieur au potentiel de décharge des ions chlore. Dans le cas du platine et de ses alliages, on voit apparaître un phénomène de passivation déjà constaté par d'autres auteurs ([3]). Toutes les courbes de l'hydrogène partent dans la même zone de potentiel et montrent un palier dont la hauteur caractérise la réactivité du gaz sur l'électrode. Il faut aussi signaler la présence d'un palier supplémentaire, bien visible dans le cas de l'électrode en palladium et correspondant, comme nous le montrerons dans un prochain travail, à l'oxydation

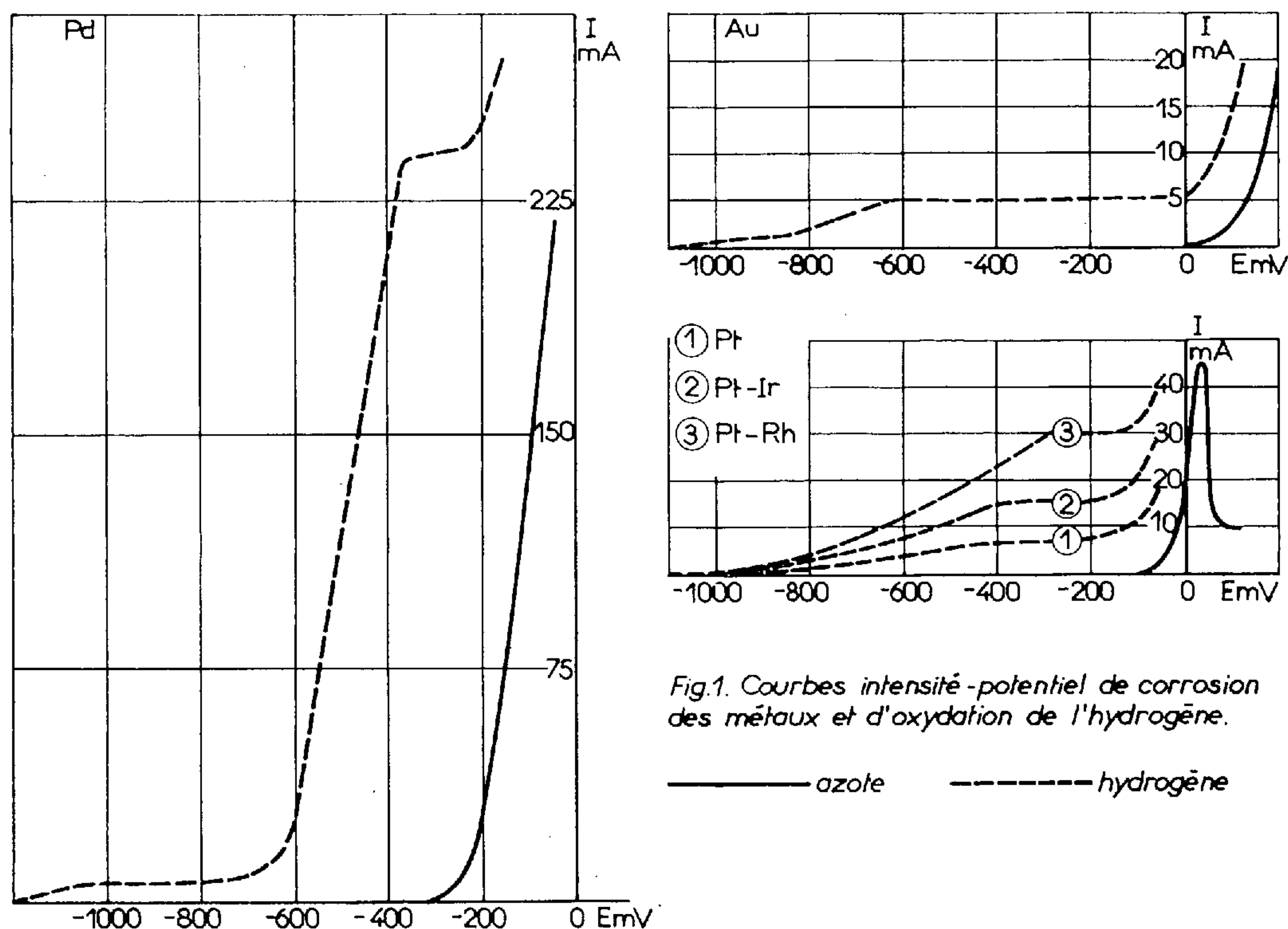


Fig. 1. Courbes intensité-potentiel de corrosion des métaux et d'oxydation de l'hydrogène.

de l'hydrogène par les ions OH^-. En effet, l'eutectique étant fondu sans précaution, il reste des traces d'eau susceptibles de donner naissance à des ions OH^- dans le bain fondu. La limitation de l'intensité par un palier montre que la réaction est limitée par la diffusion de l'hydrogène vers la zone réactionnelle. On peut attribuer à ces paliers deux origines :

1° La diffusion de l'hydrogène se fait dans la phase liquide;

2° La diffusion de l'hydrogène se fait dans la phase solide, c'est-à-dire dans le métal de l'électrode.

Il est généralement admis que l'hydrogène est très peu soluble dans les chlorures fondus. D'autre part, la hauteur des paliers variant avec la nature de l'électrode, semble exclure une diffusion dans la phase liquide. Nous avons de plus appliqué aux courbes intensité-potentiel de l'hydrogène

sur les différents métaux l'équation des vagues polarographiques relatives aux systèmes rapides. A 700°K, on a

$$E(\text{mV}) = E_{\frac{1}{2}} + \frac{134}{n} \log \frac{i}{i_0 - i}$$

($E_{1/2}$, potentiel de demi-vague; i, intensité du courant au potentiel E; i_0, intensité du courant limite; n, nombre d'électrons mis en jeu).

Nous avons obtenu dans tous les cas des droites dont les pentes se situent entre 130 et 140 mV, ce qui montre que la réaction met en jeu un seul électron. Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ varient avec la nature du métal constituant l'électrode, comme le montre le tableau suivant :

Électrode	Au	Pt	Pt-Ir	Pt-Rh	Pd
$E_{1/2}$ (mV)	−740	−700	−570	−560	−500

Ceci semble confirmer l'hypothèse d'une diffusion dans le métal de l'électrode. En effet, le potentiel $E_{1/2}$ est relié au potentiel normal du système oxydoréducteur considéré (H/H^+) et aux coefficients de diffusion par la relation

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}}.$$

Les variations des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les différents métaux (k_{Red}) expliqueraient les variations de $E_{1/2}$.

Il semble donc que les variations de réactivité de l'hydrogène sur les différentes électrodes étudiées soient liées à la plus ou moins grande perméabilité du métal constituant l'électrode pour ce gaz. On conçoit alors que le palladium présente la réactivité la meilleure.

(1) W. S. FERGUSON, *Ph. D. Thesis*, University of Illinois, 1956.
(2) H. A. LAITINEN et C. H. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015.
(3) G. DELARUE, *Thèse*, Université de Paris, 1960.
(4) R. BARDE, R. BUVET et J. DUBOIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1627.
(5) P. DEGOBERT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(6) G. DANNER et M. REY, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 274.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise, Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique* et *Comité de Transformation des énergies.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des paramètres de la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers extra-doux.* Note (*) de MM. **Jacques Plusquellec**, **Henri Veysseyre**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode inédite de détermination de la constante D_0 et de l'énergie d'activation ε de la diffusion de l'hydrogène dans le fer a été mise au point. Elle consiste essentiellement en la réalisation, sur une éprouvette chargée en hydrogène dans des conditions définies, d'un programme linéaire de montée en température à faible vitesse.

De nombreux auteurs ont étudié la diffusion de l'hydrogène dans le fer en vue de déterminer le coefficient de diffusion D à diverses températures et d'en déduire l'énergie d'activation ε du processus élémentaire en se basant sur la relation fondamentale

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right), \tag{1}$$

K étant la constante de Boltzmann, T la température absolue et D_0 une constante.

Cependant, l'analyse des méthodes expérimentales utilisées fait apparaître que les valeurs obtenues ne peuvent pas être considérées comme correspondant à un pur phénomène de diffusion thermique. En effet, si l'on considère les deux principales techniques employées, on peut remarquer que :

1° Si l'on veut effectuer un essai à température constante, on doit porter l'échantillon à cette température et mesurer la quantité de gaz extraite du métal. Mais, au début du dégazage, la mise en température de l'éprouvette n'est pas instantanée, ce qui joue un rôle non négligeable dans le phénomène.

2° Si l'on utilise, aux températures voisines de l'ambiante, une électrolyse dans laquelle le métal sert de cathode, le champ électrique peut amener, semble-t-il, des perturbations dans la migration des protons [1].

L'objet de cette Note est de présenter une technique permettant d'atteindre la diffusion thermique dans un système présentant, à tout instant, un gradient quasi nul de températures du fait d'une vitesse lente de chauffage.

A cet effet, un cylindre de fer de hauteur h et de rayon R est chargé en hydrogène par électrolyse de façon à obtenir au bout d'un laps de temps suffisant, une concentration uniforme C_0 dans la masse du métal [2]. Cet état étant atteint, l'échantillon est amené rapidement à une température uniforme voisine de 200°K sous une pression de l'ordre de 10^{-4} Tor. Dans de telles conditions, l'hydrogène ne présente aucune tendance à sortir du

métal. On établit alors un programme de chauffage tel que la température absolue T varie linéairement en fonction du temps t :

$$T = T_0 + \alpha t, \tag{2}$$

α étant la vitesse de montée en température et T_0 la température absolue du commencement de l'expérience.

La pression autour de l'échantillon étant maintenue à 10^{-4} Tor, on étudie, grâce à un appareillage enregistreur spécialement conçu, le volume V d'hydrogène dégazé en fonction de la température pour diverses valeurs de α (*fig.* 1).

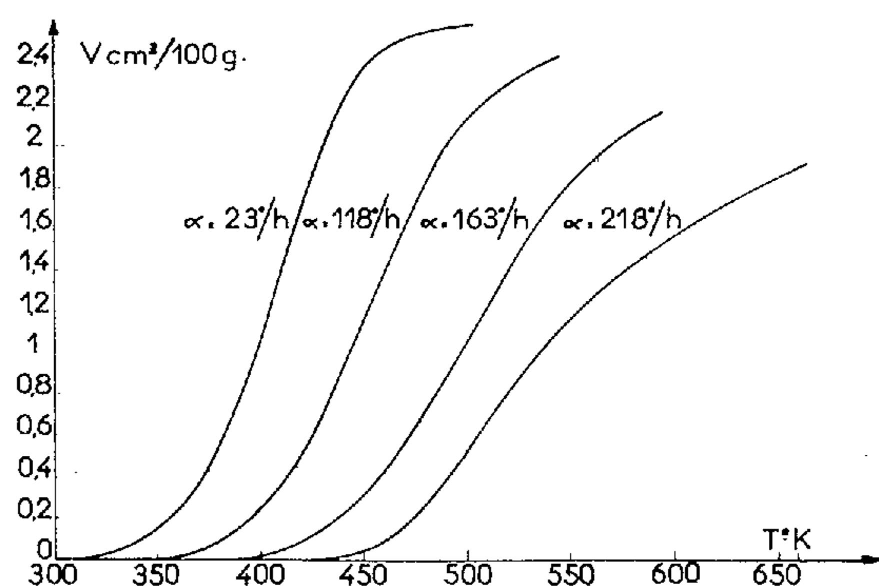


Fig. 1.

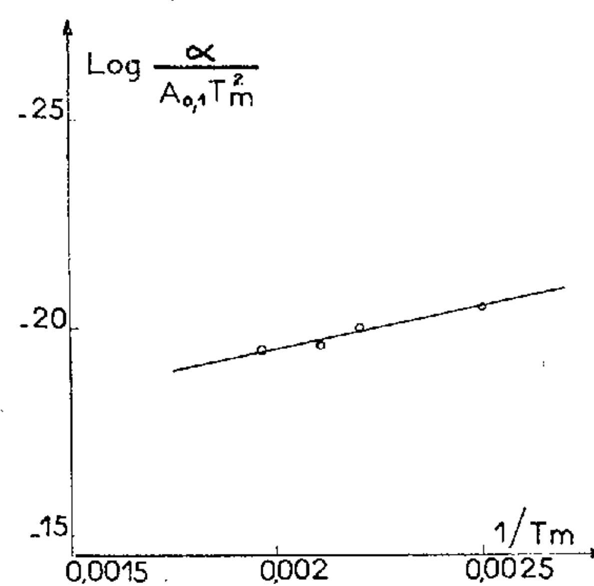


Fig. 2.

Fig. 1. — Volume d'hydrogène dégagé en fonction de la température pour différentes valeurs de α.

Fig. 2. — Variation de $\text{Log}(\alpha/A_{0,1}T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$.
($A_{0,1}$ et α exprimés en C. G. S.).

L'équation générale de la diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}\left(D\,\overrightarrow{\text{grad}\,C}\right), \tag{3}$$

D étant seulement fonction du temps t par l'intermédiaire de la température T.

La relation (1) nous conduit à définir un nouveau temps :

$$u(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) dt. \tag{4}$$

L'équation (3) devient alors

$$\frac{\partial C}{\partial u} = D_0 \nabla^2 C. \tag{5}$$

Les conditions aux limites étant, quel que soit $t > 0$:

$$C = 0 \quad \text{pour} \begin{cases} r = R & \text{quel que soit } z, \\ z = 0 \quad \text{et} \quad z = h & \text{quel que soit } r \end{cases}$$

et les conditions initiales :

$$C = C_0 \quad \text{pour} \quad t = 0 \quad \text{quels que soient } x \text{ et } y,$$

la solution de (5) s'écrit

$$(6)\quad C(u, r, z) = \frac{8C_0}{\pi} \sum_{i=0,j=1}^{\infty} \left[\frac{J_0\left(\frac{\beta_j r}{R}\right)}{(2i+1)\beta_j J_1(\beta_j)} \right] \left[\frac{\sin(2i+1)\pi z}{h} \right] \exp(-A_{ij} D_0 u)$$

dans laquelle

$$A_{ij} = (2i+1)^2 \frac{\pi^2}{h^2} + \frac{\beta_j^2}{R^2}$$

et $\beta_j = j^{\text{ième}}$ racine de la fonction de Bessel de 1[re] espèce et d'ordre zéro $J_0(\beta) = 0$.

La vitesse de dégazage dV/dt présente un maximum pour

$$T = T_m = T_0 + \alpha t_m.$$

Les paramètres ε et D_0 sont alors reliés par la fonction implicite

$$\frac{d^2 V(D_0, \varepsilon, t)}{dt^2} = 0$$

conduisant à

$$(7)\quad \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\sum_{i=0,j=1}^{\infty} \left[\frac{A_{ij}}{\beta_j^2 (2i+1)^2} \right] \left[\frac{\varepsilon\alpha}{KT_m^2} - A_{ij} D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT_m}\right) \right] \exp(-A_{ij} D_0 U) = 0, \\ \text{avec} \quad U = u(t_m). \end{array} \right.$$

Cependant, si D_0U est suffisamment grand ce qui est le cas, en particulier, pour un acier extra-doux recuit à 900° sous vide, chargé en hydrogène à saturation par électrolyse, puis écroui à un taux supérieur à 8 %, la relation (7) se réduit à

$$(8)\quad \frac{\varepsilon\alpha}{KT_m^2} \exp \frac{\varepsilon}{KT_m} = D_0 A_{0,1}.$$

La figure 2, rassemblant les résultats expérimentaux obtenus dans ce cas (écrouissage de 20 %), représente la variation linéaire de Log $(\alpha/A_{0,1} T_m^2)$ en fonction de I/T_m.

La pente de la droite est alors $-\varepsilon/K$ et son ordonnée à l'origine Log (KD_0/ε).

On obtient ainsi : $D_0 = 1{,}7.10^{-3}$ cm²/s et $\varepsilon = 0{,}22$ eV/atome,

D_0U étant de l'ordre de $1{,}5.10^{-2}$ cm².

Par contre, dans le cas de l'acier recuit simplement chargé, l'approximation de la relation (8) n'est pas valable, D_0U étant nettement plus faible. Il est nécessaire de considérer dans la série double (7) une trentaine de termes. Cette étude est actuellement en cours à l'aide d'une calculatrice électronique.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) A. Hérold, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
(2) J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3454.

(Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la cristallisation des solutions aqueuses de nitrate de béryllium.* Note de MM. **Guy Vuillard** et **Jean-Claude Rosso**, présentée par M. Georges Champetier.

Une technique de traitement thermique à basse température a permis de mettre en évidence deux hydrates nouveaux dans le système eau-nitrate de béryllium. $Be(NO_3)_2, 7H_2O$ subit une transition à — 33,3°C et $Be(NO_3)_2, 6H_2O$ se décompose à — 14,5°C. L'eutectique glace-heptahydrate se trouve à — 53,9°C pour la composition 38,8 %.

Sieverts et Petzold [1] ont déterminé, par la méthode des solubilités, les seules parties connues du diagramme de phases du système binaire eau-nitrate de béryllium. La branche de glace est arrêtée à —59° et 37 % (composition pondérale). La grande viscosité des solutions aux basses températures a rendu pratiquement impossible les mesures entre 37 et 46 %. Par extrapolation des branches de courbes obtenues, les auteurs ont estimé que la glace et le tétrahydrate devaient former un eutectique au-dessous de —90°. Le tétrahydrate $Be(NO_3)_2, 4 (H_2O)$ dont la composition correspond à 64,86 % en poids de nitrate de béryllium est décrit dans les travaux de Parsons [[2], [3]].

Nous avons repris l'étude des équilibres solide ⇌ liquide du système H_2O-$Be(NO_3)_2$ par une méthode d'analyse thermique différentielle déjà décrite [4].

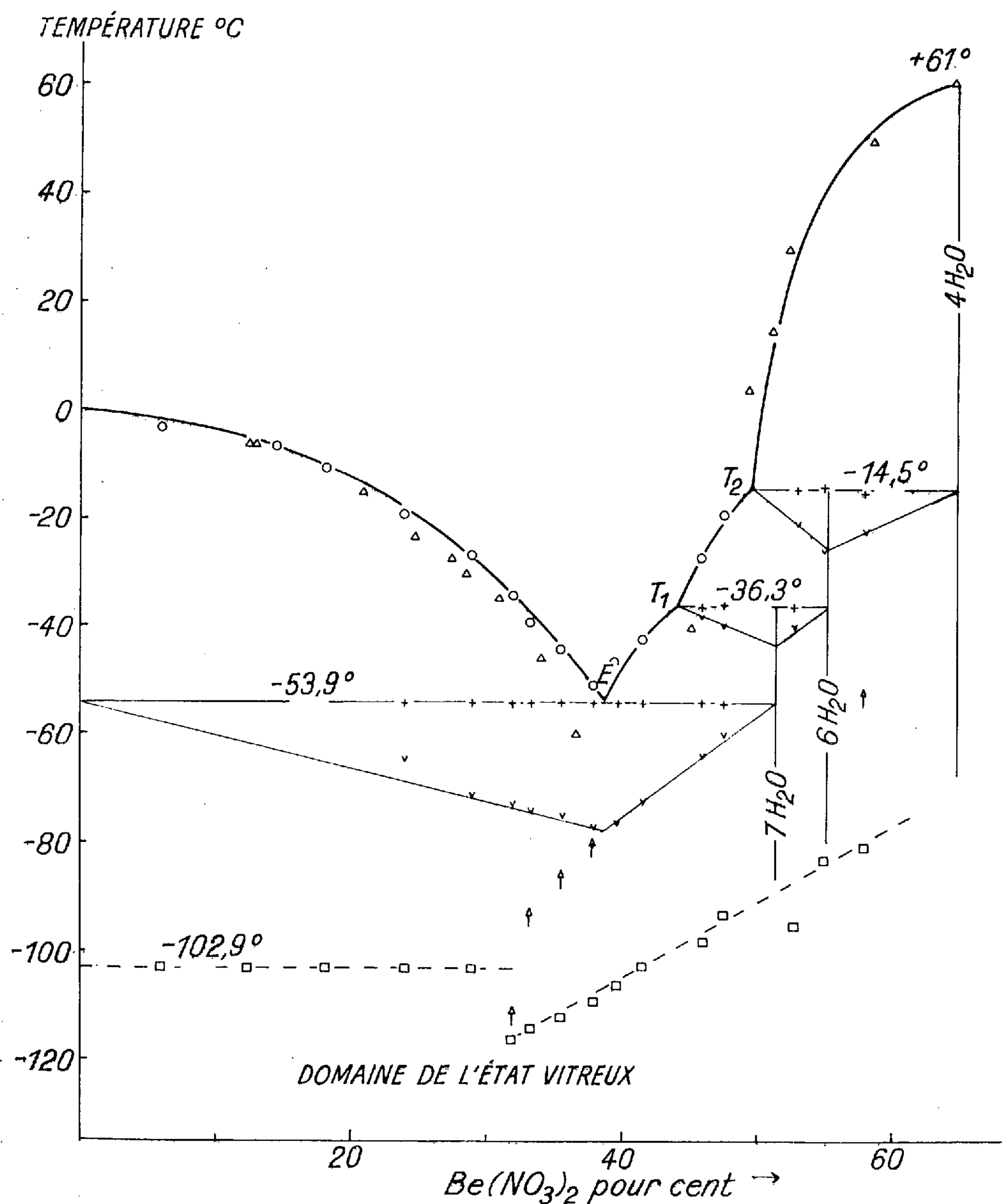
Le nitrate de béryllium utilisé est un produit cristallisé « Prolabo » dont la composition était voisine de celle du tétrahydrate. Dans les mélanges l'ion nitrate et l'ion béryllium ont été dosés séparément.

Résultats de l'analyse thermique. — Les difficultés de cristallisation signalées par nos prédécesseurs nous ont conduit à étudier la vitrification de ces mélanges. L'analyse thermique par courbes d'échauffement à partir de —190° permet de repérer la température de transformation vitreuse : T_g. La cristallisation se manifeste aussi, dans les cas favorables, à 20 ou 30° au-dessus de T_g. On désigne par T_c la température qui correspond au début de ce phénomène exothermique. Notre procédé de cristallisation consiste à maintenir aussi longtemps que nécessaire le mélange étudié au voisinage de T_c.

Paliers d'invariance. — L'eutectique de la glace, situé vers 40 %, correspond aux solutions les plus rebelles à la cristallisation. T_c a une valeur voisine de —78°. Des « recuits » prolongés de 3 à 4 semaines ont fait disparaître la phase vitreuse. Le palier d'eutexie se retrouve avec tous les mélanges de composition pondérale inférieure à 51,4 %. La *température d'eutexie* est de —53°,9. Un diagramme de l'effet thermique a montré que le phénomène d'eutexie passe par un maximum pour la *composition*

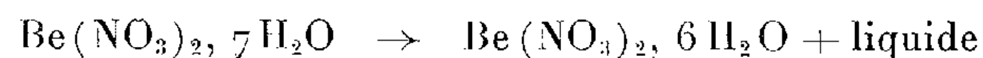
eutectique 38,8 % où se coupent d'ailleurs les branches adjacentes du liquidus.

Dans un intervalle de concentration allant de 44 à 55 %, on observe, sur les courbes d'analyse thermique des mélanges préalablement cristallisés, un palier de température vers —36°. Le diagramme de Tammann montre un maximum pour la composition d'un heptahydrate (51,4 %) et la dispa-



△ Mesures de solubilité de Sieverts et Petzold;
○ Fin de fusion indiquée pour nos mesures;
+ Palier d'invariance;
† Indication de « température de cristallisation »;
□ Température de transformation vitreuse.

rition du phénomène à 55,2 %, composition d'un hexahydrate. Il s'agit donc de la transition



$$Be(NO_3)_2, 7H_2O \rightarrow Be(NO_3)_2, 6H_2O + \text{liquide}$$

et la température de cette transition est : $T_1 = -36{,}3^oC$.

L'hexahydrate subit lui-même une transformation péritectique. Le diagramme de l'effet thermique montre un maximum à 55 % et une disparition à 64,8 %, composition du tétrahydrate. Donc



$$Be(NO_3)_2, 6H_2O \rightarrow Be(NO_3)_2, 4H_2O + \text{liquide}$$

et la température de cette transition est : $T_2 = -14{,}5^oC$.

Les températures de fin de fusion, déterminées par analyse thermique, ont été reportées sur la figure. Le diagramme de phases, ainsi complété, met en évidence deux nouveaux hydrates : $Be(NO_3)_2$ 7 H_2O et $Be(N_3O)_2$, 6 H_2O tous deux à fusion non congruente.

On remarque l'analogie entre le système H_2O-$Be(NO_3)_2$ et le système H_2O-$Al(NO_3)_3$ où se manifestent les hydrates à 9, 8 et 6 H_2O en tenant compte de l'augmentation de coordinence qui passe de 4 pour le cation Be^{++} à 6 pour le cation Al^{+++}.

(1) A. SIEVERTS et W. PETZOLD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 49.
(2) C. L. PARSONS, *Science*, 25, 1907, p. 402.
(3) C. L. PARSONS et SARGENT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 31, 1909, p. 1203.
(4) G. VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1957 et *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 233.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Alger.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'analyse des plastifiants.* Note (*) de MM. **Javier Zulaïca** et **Georges Guiochon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters utilisés comme plastifiants est possible avec des colonnes constituées de billes de verre, recouvertes d'une faible quantité de phase stationnaire. La stabilité et l'efficacité de ces colonnes sont très satisfaisantes et leur grande rapidité permet d'analyser à 200°C des corps ayant des températures d'ébullition allant jusqu'à 400°C. Nous avons déterminé les volumes et indices de rétention des esters adipiques et phtaliques d'alcools gras normaux et ramifiés sur deux colonnes de polarités très différentes et nous montrons que ces paramètres suffisent à permettre l'identification de ces esters.

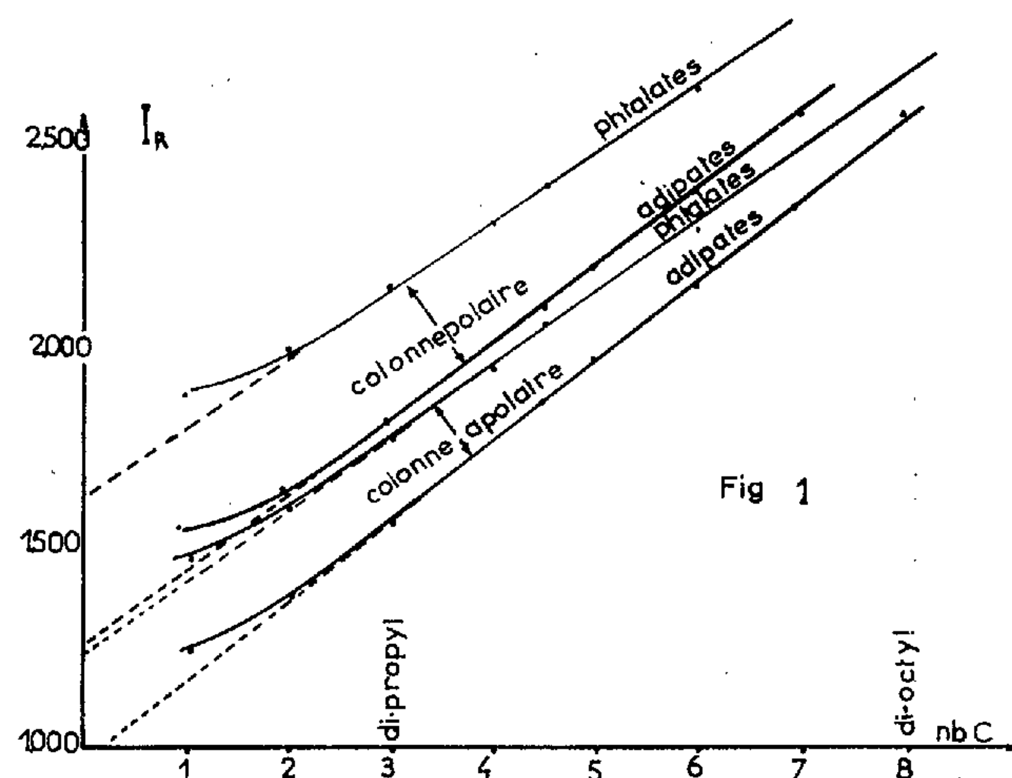
Nous avons utilisé un chromatographe « Perkin-Elmer modèle 116-E » avec détecteur à thermistances. Les colonnes utilisées, en cuivre rouge, de diamètre intérieur 4 mm, sont remplies de billes de verre traitées d'un diamètre moyen de 150 μ et recouvertes, pour une colonne, de 0,5 % de graisse de silicone SE 30 (polyméthylsiloxane), phase liquide peu polaire, et pour l'autre de 0,5 % de polysébaçate de néopentylglycol traité par distillation moléculaire, phase liquide très polaire ; elles ont des efficacités respectives de 600 et 500 plateaux théoriques au mètre et des longueurs respectives de 2 et 3 m.

A partir de la mesure des volumes de rétention, nous avons calculé pour chaque ester son indice de rétention I_R [2] sur les deux colonnes utilisées et la différence ΔI d'indice de rétention entre les deux colonnes à 220°C.

Les courbes de la figure 1 sont obtenues en portant en ordonnées les indices de rétention sur les colonnes apolaire et polaire, des adipates et phtalates d'alcools gras normaux symétriques et en abscisses le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alcoolique. Les courbes obtenues sont des droites à partir du troisième terme, les deux premiers s'écartant sensiblement de la droite, comme on l'observe dans de nombreuses autres familles homologues. Cet écart qui peut s'expliquer par l'influence du groupe polaire est fonction de la position et du nombre des substituants et, en particulier ici, de la longueur de la chaîne alcoolique. Pour les premiers termes cette influence est suffisamment grande pour modifier l'incrément d'indice dû à un atome de carbone ; elle devient négligeable à partir du troisième terme.

Discussion. — Les esters étudiés constituent deux familles dont la structure est composée d'un radical constant et de deux chaînes qui s'allongent progressivement par addition de groupes CH_2 jusqu'à atteindre le nonyl pour les corps les plus lourds que nous ayons utilisés. La variation linéaire de I_R avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne montre que chaque radical contribue pour une certaine valeur à l'indice de rétention, valeur qui demeure constante, et qu'à chaque atome de carbone de la chaîne

alcoolique normale correspond un incrément bien déterminé. L'indice de rétention de la molécule peut alors être obtenu par addition de la contribution du radical et de celle apportée par les branches alcooliques, elles-mêmes produits de l'incrément d'un groupe méthylène par le nombre de groupes.



A partir des courbes de la figure 1, on peut calculer les valeurs des contributions du radical (ordonnée à l'origine) et de chaque carbone (pente de la droite). Les valeurs ainsi trouvées pour les esters d'alcools gras normaux sont données au tableau I.

TABLEAU I.

Produits.	Sur phase apolaire (*).		Sur phase polaire (**).		ΔI_R mesurée.
	Radical.	ΔCH_2.	Radical.	ΔCH_2.	
Adipates,	980	97,8	1 220	97,0	235
Phtalates	1 210	90,6	1 600	88,8	360

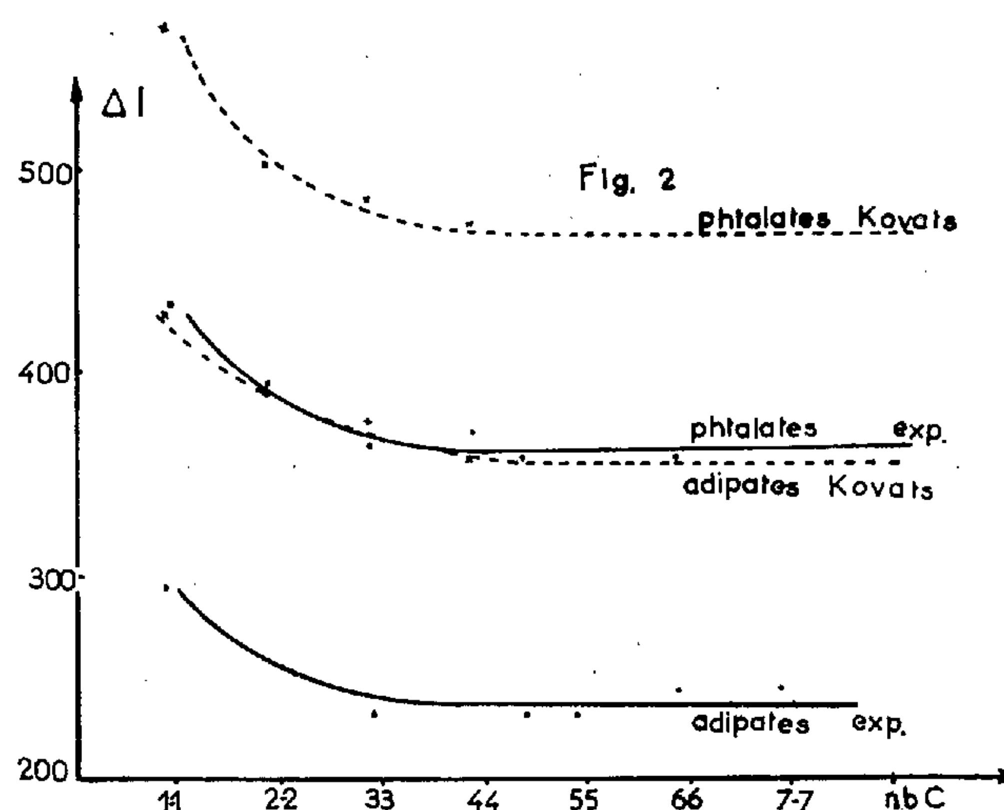
(*) Caoutchouc silicone SE.30 brut.
(**) Polysébaçate de néopentyl glycol.

La contribution des radicaux est fonction de différents facteurs (masse, polarité, etc.) qui leur sont propres, et de la polarité de la phase stationnaire; celles des groupes méthylène semblent légèrement varier en sens inverse de la contribution du radical et de la polarité de la phase. Il résulte de ce qui précède que, pour connaître l'indice d'un ester d'alcool gras normal, il suffira de connaître la valeur du radical et l'apport de chaque groupe CH_2; inversement, on pourra, en principe, reconnaître un corps à l'aide de son indice de rétention.

Nous avons vérifié que, dans le cas des esters dissymétriques et des esters acides, l'indice de rétention est égal à la demi-somme des indices des diesters symétriques ou de ceux du diacide et du diester correspondants;

cette règle étant une application de la méthode de calcul d'Evans et Smith [1] des volumes de rétention des dérivés dissymétriques.

Sur chacune des colonnes, on observe que des esters des différentes familles ont des indices voisins; l'utilisation d'une deuxième colonne permet de préciser l'identification, car les incréments d'indice (ΔI) (tableau I), fonction de la polarité des radicaux, sont sensiblement différents pour les deux familles d'esters : deux corps élués ensemble sur la colonne apolaire se trouvent largement séparés sur la colonne polaire. Les incréments que nous avons mesurés pour ces deux familles sur nos



colonnes et ceux calculés d'après les données de Kovats (à la même température de 200°C) varient d'une manière semblable, la différence en valeur absolue étant principalement due à la différence de polarités des phases employées. La figure 2 montre comment varient avec le nombre d'atomes de carbone de chaque chaîne alcoolique les valeurs de ΔI mesurées (ΔI exp.) et celles calculées à partir des données de Kovats [2].

Notre travail se poursuit par l'application de cette méthode à l'analyse des autres esters employés comme plastifiants et à leur dosage dans des échantillons de matières plastiques.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

[1] M. B. Evans et J. F. Smith, *J. Chrom.*, 5, n° 4, 1961, p. 300.

[2] A. Wehrli et E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 1959, p. 2709.

(*Centre d'Étude des Matières Plastiques et Laboratoire de l'École Polytechnique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la désoxygénation des vanadates : cas de l'orthovanadate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Nicole Strupler**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par fusion, l'orthovanadate de cuivre subit une désoxygénation spontanée qui conduit à un composé se formulant 3 CuO, V_2O_4. Cette désoxygénation est réversible.

Hautefeuille [1] a, le premier, étudié la décomposition spontanée des vanadates alcalins fondus et il appela « rochage » ce phénomène qu'il croyait analogue à celui se produisant au cours du refroidissement de l'argent fondu. Plus tard, Prandtl [2] constata qu'en fait, les vanadates alcalins libèrent de l'oxygène au cours du chauffage à l'air après fusion. Cette transformation a été étudiée par divers auteurs [[3], [4]]. Celle-ci est donc analogue à celle que subit l'anhydride vanadique à une température peu supérieure à son point de fusion et qui est désignée aussi, depuis longtemps, par le même terme de « rochage ».

Cette désoxygénation conduit aux vanadylvanadates, dénommés parfois bronzes de vanadium et dans lesquels cet élément se trouve à la fois à la valence IV et à la valence V avec manifestation de liaisons partiellement métalliques et qui, en tout cas, possèdent une structure lacunaire [5].

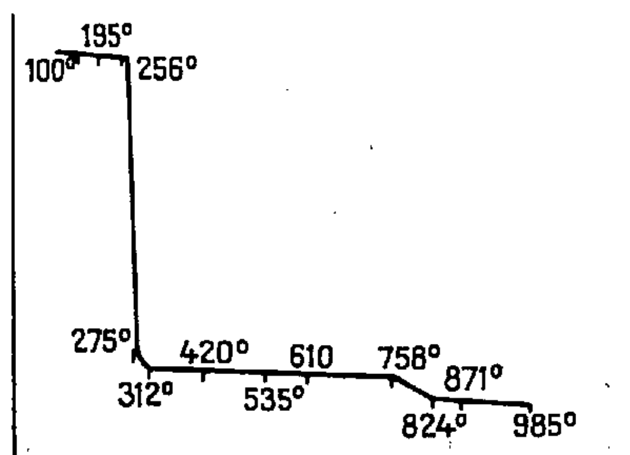
En vue d'une étude de la réduction par l'hydrogène des vanadates de cuivre, laquelle fera l'objet d'une prochaine publication, nous nous sommes préoccupée de préciser les conditions de la perte spontanée d'oxygène que nous avons observée après fusion d'un orthovanadate cuivrique, préparé par voie humide ou par voie sèche.

Divers vanadates de cuivre, le plus souvent basiques, ont été signalés, mais il est difficile de rencontrer dans la bibliographie la description d'un mode de préparation détaillé [6]. Dans des recherches antérieures [[7], [8]], nous avons constaté que le mélange d'une solution de vanadate alcalin et d'une solution de sulfate de cuivre donne lieu à des réactions complexes avec tendance à la polymérisation des anions vanadiques et aboutissement à un pentavanadate cuprosodique insoluble.

Ceci nous a donc conduite, en vue de disposer d'un composé convenable pour en étudier la réduction, à mettre au point une technique de préparation [9] de l'orthovanadate $Cu_3(VO_4)_2$, 3 H_2O, qui se montre être celui des vanadates de ce métal atteignant le plus facilement une composition définie. L'analyse thermogravimétrique à l'air du composé vert jaune ainsi préparé et son spectre X confirment et complètent les résultats de Guillemin [10] relatifs à la volborthite naturelle; la déshydratation à l'air débute vers 160° et n'est complète que vers 400° en donnant un produit marron, $Cu_3(VO_4)_2$; au-delà de 400° ce composé reste stable, puis à partir de 700°, on a affaire à une perte de poids assez rapide avec, ensuite, une perte très légère mais régulière jusqu'à 900°.

La combinaison directe par voie sèche de l'anhydride vanadique avec l'oxyde de cuivre en proportions calculées a été effectuée au moufle électrique dans un creuset de platine au contact de l'air. A 695°, on obtient un produit noir (I), légèrement fritté, devenant marron après pulvérisation; le spectre X est analogue à celui de l'orthovanadate de voie humide déshydraté à 400°; vers 760°, on obtient une masse fondue cristalline noire; à température plus élevée, l'aspect reste le même avec une dureté accrue. Après fusion il y a d'emblée, une perte de poids par rapport à la masse initiale, laquelle s'accentue conformément à la partie terminale de la courbe thermogravimétrique, fournie par l'orthovanadate hydraté (graphique 1), quand on élève la température jusqu'à 1100°.

Cette perte de poids après fusion est accompagnée d'un changement de structure comme le montre le spectre X observé (II), sans raies identifiables avec celles des constituants. Au contact de l'acide sulfurique dilué le produit obtenu à 800° est solubilisé instantanément; il donne



une solution colorée en bleu franc caractéristique du vanadium IV et du cuivre II; un titrage manganimétrique global est en accord avec la perte de poids (3,9 %), c'est-à-dire d'un atome d'oxygène. Nous avons vérifié que le spectre d'absorption de cette solution, qui présente un seul maximum à 790 mμ est tout à fait identique à celui fourni par le mélange aux mêmes concentrations d'une solution de sulfate de vanadyle (maximum à 780 mμ) et d'une solution de sulfate cuivrique (maximum à 840 mμ). Comme le rapport du vanadium au cuivre reste constant, on est amené à formuler le composé formé 3 CuO, V_2O_4.

Si l'on maintient à l'air en circuit fermé le produit fondu (II) au-dessus de sa température de fusion, on n'observe ensuite, au cours du refroidissement, aucun dégagement gazeux ni aucune variation de poids qui correspondraient à un dégagement d'oxygène accompagnant la solidification.

Si l'on maintient à l'air en dessous du point de fusion, c'est-à-dire à 700°, le produit désoxygéné (II), le poids primitif est retrouvé et la structure redevient identique à la structure de l'orthovanadate anhydre initial (I). Il s'agit donc d'une véritable dissociation brusquement déclenchée par la fusion interne. Ceci explique que le point de fusion soit non congruent ([11]). D'autre part, le composé 3 CuO, V_2O_4 à son tour, est très lentement dissociable avec conservation de la structure (II).

En résumé, le départ d'oxygène, auquel donne lieu la fusion et non pas la solidification de l'orthovanadate de cuivre, accompagné d'un changement de structure et qui est fonction de la température et réversible, ne s'observe donc pas exclusivement dans le cas des mélanges fondus d'anhydride vanadique et de carbonates ou oxydes de métaux alcalins, comme il était admis jusqu'à maintenant.

Toutefois, nous ne sommes pas parvenue dans nos conditions expérimentales à des structures susceptibles de correspondre à des vanadyl-vanadates alcalins comportant le départ de moins d'un atome d'oxygène; mais l'apparition d'un hypovanadate cuivrique par simple décomposition spontanée de l'orthovanadate est ainsi mise en évidence.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 90, 1880, p. 744.

(2) PRANDTL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 56, 1907, p. 173 et 60, 1908, p. 441.

(3) G. CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1928, p. 6.

(4) H. FLOOD, TH. KROG et SØRUM, *Tids. Kjemi Bergv. Met.*, 3, 1943, p. 55-59 et 6, 1946, p. 32-36.

(5) R. P. OZEROV, *Kristallografiya*, 2, 1957, p. 217-225, 226-232 et 4, 1959, p. 201-203.

(6) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 12, 1958.

(7) A. MORETTE et Mlle N. STRUPLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2326.

(8) A. MORETTE et Mlle N. STRUPLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 154.

(9) A 1 200 ml d'une solution obtenue par solubilisation de 1/20 de mole d'anhydride vanadique à l'aide d'un dixième de mole d'hydroxyde de sodium, on ajoute 150 ml de solution M de sulfate cuivrique et 200 ml de solution N d'hydroxyde de sodium; on a, à ce moment pH 4,5; on agite le mélange pendant 48 h à 40°C et l'on a alors pH 5,4. Récolte du précipité, puis lavage à l'eau distillée bouillie, puis à l'alcool à 50° par centrifugation. Dessiccation à 105° (composition : V, 21,2 %; Cu, 39,2 %; H_2O, 11,32 %; théorie : V, 21,49 %; Cu, 40,02 %; H_2O, 11,37 %).

(10) C. GUILLEMIN, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1955.

(11) C. BRISI et A. MOLINARI, *Ann. Chim.* (Italie), 48, 1958, p. 263.

(*Laboratoire d'Hydrologie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés du système* P_2O_5-SiO_2-H_2O. Note (*) de MM. **Bernard Lelong** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions de préparation, à partir de H_3PO_4 et de SiO_2 (ou $SiCl_4$), des deux composés $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ et $P_2O_5.SiO_2$ ont été précisées; d'après les résultats des analyses potentiométriques des mélanges d'acides phosphoriques au sein desquels ils prennent naissance, ces composés peuvent être considérés comme de véritables phosphates de silicium.

Les composés du système P_2O_5-SiO_2-H_2O ont été préparés :

1° par dissolution de silice dans des mélanges acides provenant du chauffage de H_3PO_4 dans différentes conditions. Hautefeuille [1] a décrit les cristaux qui se déposent, soit par chauffage prolongé, soit par refroidissement de solutions préparées à des températures comprises entre 100 et 300° et contenant au maximum 5 % de SiO_2;

2° par chauffage des produits résultant de l'évaporation au bain-marie de solutions de silice colloïdale (10 g/l SiO_2) auxquelles on ajoute des quantités variables de H_3PO_4. L'un de nous, en collaboration avec Jary [2], a pu ainsi retrouver et caractériser par leurs diagrammes X les composés de Hautefeuille : $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ et $P_2O_5.SiO_2$ (qui existe sous diverses formes cristallines); de plus, un nouveau composé : $2\,P_2O_5.3\,SiO_2$ a été isolé;

3° par réaction, en milieu anhydre, entre $SiCl_4$ et des esters, tel $(C_2H_5)_3\,PO_4$. Gerrard et Jeacocke [3] ont reproduit ainsi le produit précédent $2\,P_2O_5.3\,SiO_2$.

Suivant les auteurs, ces composés seraient des hétéropolyacides [4] ou bien des oxydes doubles [5]. Nous avons proposé [2] de les considérer comme de véritables phosphates de silicium en nous basant sur leur réaction avec $AgNO_3$ qui donne suivant les cas Ag_3PO_4 ou $Ag_4P_2O_7$.

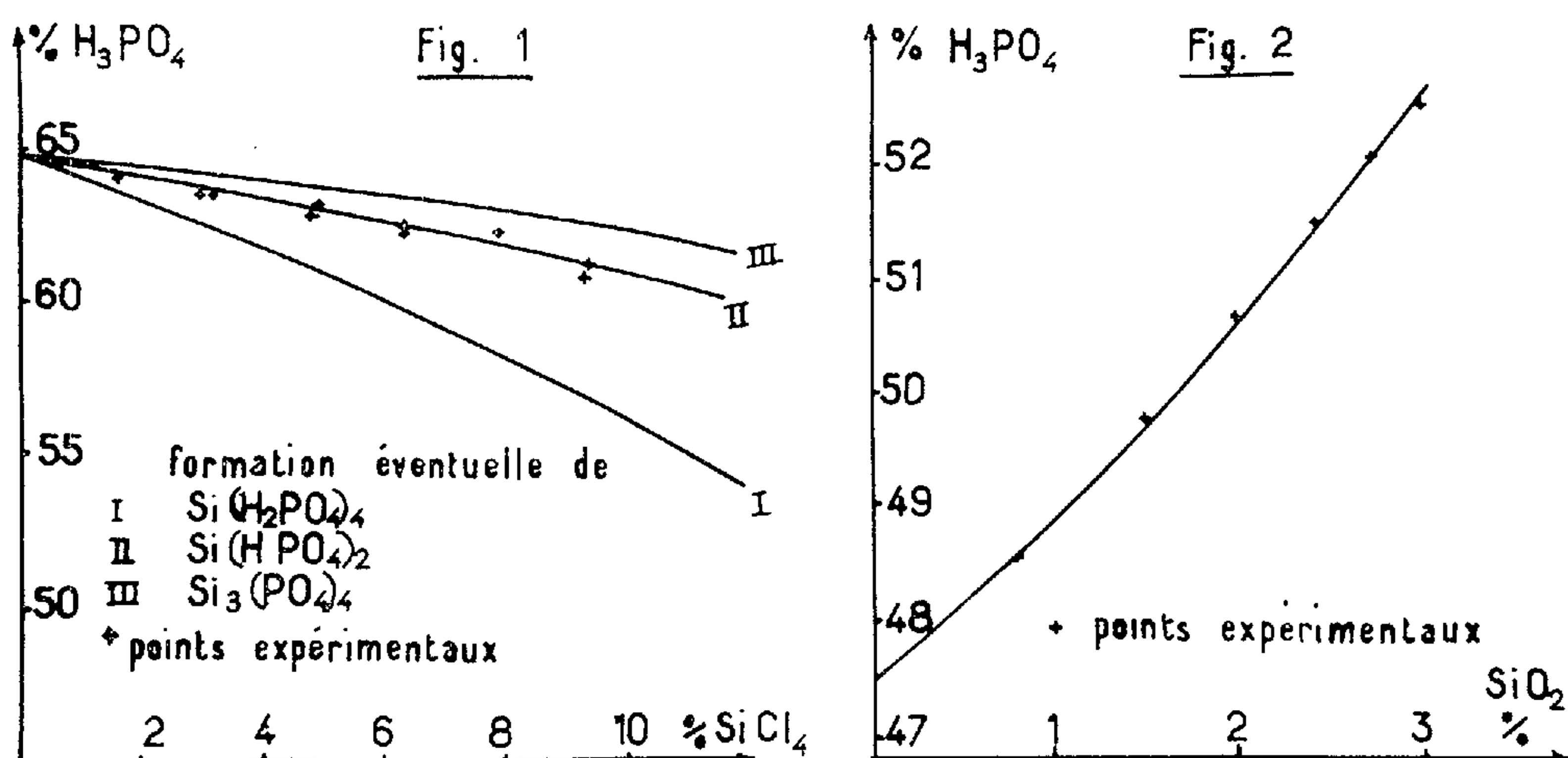
La nouvelle étude entreprise confirme ce point de vue et précise les conditions de formation des différentes combinaisons. La silice employée est l'aérosil : dimensions moyennes des micelles, 20 mμ; teneur en eau, $< 0,5$ %. Les trois modes de préparation décrits ci-dessus ont été utilisés en les modifiant pour tenir compte des observations suivantes :

1. la silice ne semble pas attaquée par l'acide H_3PO_4 sensiblement anhydre et exempt d'acide $H_4P_2O_7$; rappelons que la déshydratation de l'acide commercial ne peut être poursuivie jusqu'à la composition $P_2O_5.3H_2O$ sans qu'il apparaisse de l'acide $H_4P_2O_7$. On opère en tube scellé et à des températures qui peuvent atteindre 180°; la composition globale du milieu réactionnel, dont la teneur en SiO_2 est au maximum de 3 %, est ainsi maintenue constante. On observe seulement dans les différents tubes un gonflement de la masse qui conserve un aspect homogène.

En réalité, il y a réaction entre H_3PO_4 et SiO_2 mais le composé $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ ne peut précipiter par suite de la présence d'eau dans

l'acide initial et de la formation d'eau au cours même de la réaction; pour le recueillir il suffit d'ajouter, à l'acide H_3PO_4, des quantités convenables d'acide H_2SO_4 qui fixe l'eau et qui est sans action sur SiO_2 dans ces conditions.

2. La solubilité de la silice dans les mélanges acides diminue quand leur teneur en acides polyphosphoriques croît. Mais nous avons pu préparer des mélanges stables, contenant H_3PO_4 et $H_4P_2O_7$ (jusqu'à 55 % de ce dernier acide) et seulement des traces d'acides plus condensés, par chauffage rapide à feu nu de H_3PO_4, jusqu'à 260°.



3. L'évolution thermique des produits résultant de l'évaporation des solutions d'acide H_3PO_4 et de silice colloïdale (dont la composition est fixée par le rapport $R = P_2O_5/SiO_2$ avec $R > 1{,}35$) est différente suivant que l'évaporation est réalisée :

a. au bain-marie. Un séchage prolongé à 110° fait apparaître ensuite le composé $P_2O.SiO_7H_2O$ dont la déshydratation à $\theta > 260°$ conduit à la variété monoclinique du composé $P_2O_5.SiO_2$;

b. sous vide à 50°. Les gels obtenus, séchés à 110° donnent aussi le composé $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ mais, portés rapidement à $\theta > 260°$, ils se déshydratent et le composé $P_2O_5.SiO_2$ qui apparaît est caractérisé par un diagramme X identique à celui des plaques hexagonales décrites par Hautefeuille; cette variété se transforme par chauffage au-dessus de 600°, en la variété monoclinique visible dès 260° dans le cas précédent.

A la suite de ces observations, deux séries d'expériences ont été effectuées sur des mélanges : m-H_3PO_4 + n-$H_4P_2O_7$, préparés à 260°, auxquels on ajoute des quantités croissantes de silice.

1. A 110°, en tube scellé, y il a formation du composé $P_2O_5.SiO.H_2O$. Pour interpréter les résultats de l'analyse potentiométrique il faut envisager, par analogie avec ce qui a été décrit pour les mélanges m'-H_3PO_4 + n'-H_2SO_4, que l'eau formée lors de la réaction de H_3PO_4 sur SiO_2 est fixée par $H_4P_2O_7$ dont l'hydrolyse régénère l'acide H_3PO_4 consommé.

Cette hydrolyse est évitée en remplaçant la silice par $SiCl_4$; on s'est assuré que le gaz chlorhydrique dégagé n'intervient pas dans la réaction. L'analyse des mélanges acides après réaction indique une consommation de H_3PO_4 proportionnelle aux quantités de $SiCl_4$ mises en jeu. Nous avons tracé, pour un mélange initial donné, les trois courbes théoriques représentant la variation de composition de ce mélange lorsqu'on envisage successivement la formation des trois orthophosphates de silicium (*fig.* 1). La courbe expérimentale qui relie les points (+) correspondant aux résultats des dosages se confond pratiquement avec la courbe II relative à $Si(HPO_4)_2$. Le composé $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ peut donc être considéré comme un orthophosphate monoacide.

2. A 260°, à l'air, la dissolution de la silice est immédiate jusqu'à une teneur de 3 % et les liquides sont apparemment homogènes. Les analyses potentiométriques effectuées sur des échantillons prélevés dès la mise en solution indiquent une diminution du taux de $H_4P_2O_7$ proportionnelle à la quantité de SiO_2 dissoute. La courbe expérimentale (*fig.* 2) se confond avec la courbe théorique tracée dans l'hypothèse où $H_4P_2O_7$ et SiO_2 réagissent en proportions équimoléculaires.

Pour obtenir les variétés du composé $P_2O_5.SiO_2$ il faut maintenir les solutions précédentes à 260° ou les porter rapidement à des températures plus élevées. Mais les variations de composition provoquées par ces traitements ne permettent plus d'interpréter simplement les résultats des analyses potentiométriques.

Cependant la formation de ces variétés à partir d'un milieu homogène provenant de l'action de $H_4P_2O_7$ sur SiO_2 permet d'envisager qu'au moins certaines d'entre elles sont des diphosphates. Une étude en cours à l'aide de la spectroscopie infrarouge apportera des compléments à ces premières conclusions.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

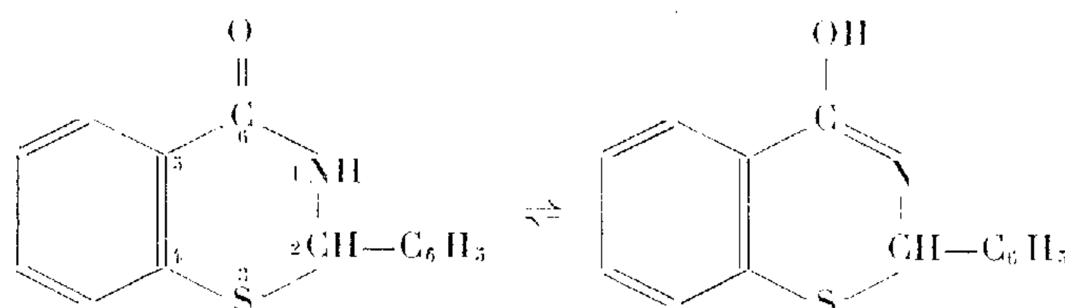
(1) HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 99, 1884, p. 789.
(2) BOULLÉ et JARY, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 161 et 328.
(3) GERRARD et JEACOCKE, *Chemistry and Industry*, G. B., 23, 1959, p. 704.
(4) SCHWARZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 176, 1928, p. 236.
(5) HÜTTNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 59, 1908, p. 216.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une réaction inattendue des halogénures d'alcoyle avec le dérivé argentique d'une benzométathiazone.* Note de M. **Roger Boudet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La fixation du radical alcoylé, comme celle du métal, semblent devoir, dans ce cas particulier, se faire à l'atome de soufre, plutôt qu'à tout autre élément du système hétérocyclique.

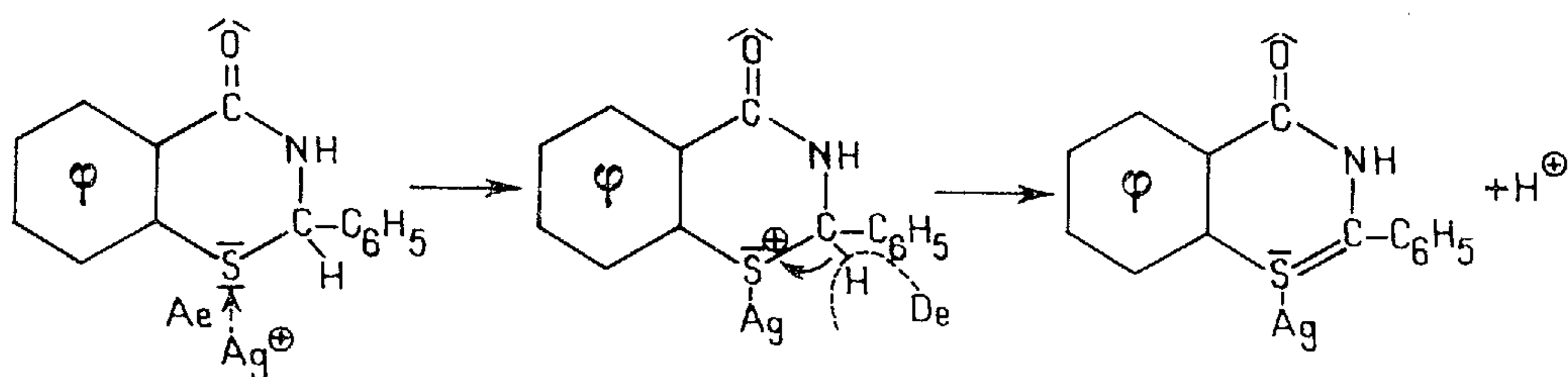
L'existence d'un dérivé argentique de la phényl-2 benzo-4.5 thiazone :



a déjà été signalée dans un Mémoire précédent [1]. Il apparaît notamment ainsi :

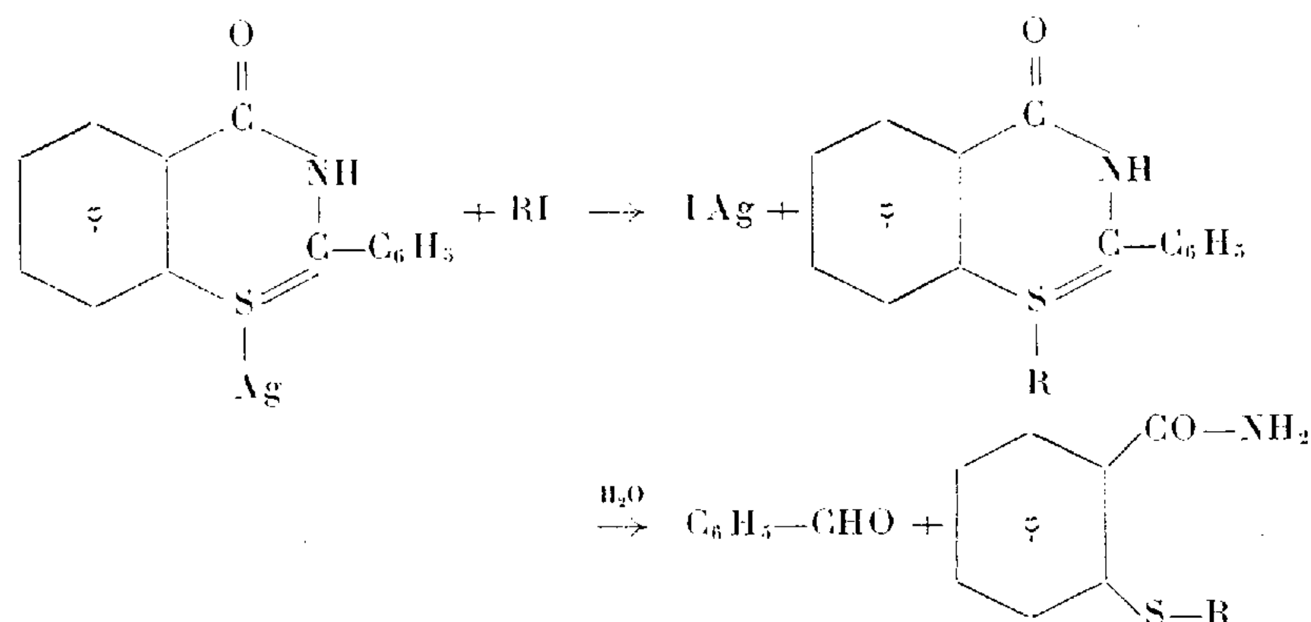
On dissout 2,4 g de thiazone dans 80 ml d'éthanol absolu bouillant, puis additionne la solution de 2 g de nitrate d'argent et agite jusqu'à disparition du solide. De la solution jaune et *maintenant acide*, précipite au refroidissement le dérivé métallique. Il a l'apparence d'un solide pulvérulent jaune pâle, insoluble à froid dans l'eau et l'alcool; il ne fond pas mais se décompose au-dessus de 80° avec formation de benzaldéhyde et d'un magma résineux. Hygroscopique, ce composé semble de plus toujours solvaté, les quantités obtenues dépassant notablement les poids théoriques (4,2 g au lieu de 3,5 g).

La naissance de ce composé pouvait *a priori* résulter de la substitution par un atome d'argent de l'hydrogène mobile présent dans la molécule et sa condensation avec un halogénure d'alcoyle mener alors, suivant un processus courant chez les amides, à un dérivé O-alcoylé. Le mécanisme réel semble fort différent. La formation du composé argentique serait la conséquence — les réactions ultérieures tendraient à le prouver — d'une attaque primaire A_E de l'agent électrophile $Ag^{\oplus}$ en direction de l'un des doublets libres du soufre : cet élément, tout aussi riche que l'oxygène en électrons disponibles, est aussi en effet le moins électronégatif du système. La phase finale comporterait une protonisation D_E de l'hydrogène porté par le carbone voisin et qui justifierait l'acidité apparue. Ce départ serait suivi d'un rabattement vers le soufre du doublet libéré :



L'action d'un iodure d'alcoyle RI sur le dérivé précédent est aisée. Le produit de condensation qui en résulte conserve, il est important de le noter, *un atome d'hydrogène mobile :* il est aisé de le mettre en évidence par le dégagement gazeux continu que provoque, à la température ordinaire, l'addition de sodium à une solution du dérivé dans du toluène parfaitement anhydre. Ce fait élimine, à lui seul, toute hypothèse de substitution possible à l'oxygène ou à l'azote.

Le dérivé alcoylé formé nous est apparu comme très sensible à l'action de la *chaleur* et à celle des agents d'*hydrolyse*, au point de rendre assez illusoire toute analyse élémentaire. La réaction d'hydrolyse, souvent spontanée à l'air humide, fournit d'une manière sensiblement quantitative du *benzaldéhyde* et un *alcoylthio*-2 *benzamide*, apportant ainsi une démonstration intéressante de la structure du composé alcoylé de départ :



L'application des réactions qui précèdent a été faite dans le cas de R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, avec les résultats suivants :

Action de l'iodure de méthyle. — Le dérivé argentique, préparé à partir de 2,4 g de thiazone, est agité à froid durant 1 h, au sein d'une solution de 2 g d'iodure de méthyle dans 50 ml de toluène anhydre. La réaction est achevée par chauffage de l'ensemble durant 2 h vers 50°. Après filtration de l'iodure d'argent et départ du solvant, le résidu est repris par 20 ml d'alcool à 95° bouillant. Au refroidissement, cristallise la *phényl*-2 *méthyl*-3 *benzo*-4.5 *thiazone* (1,5 à 2 g) sous la forme d'un solide blanc : F_{inst} 81° (Maq.).

Nous avons soumis 2,5 g du produit apparu à l'entraînement par la vapeur d'eau. Le *benzaldéhyde* distillé est caractérisé par la dinitro-2.4 phénylhydrazine qui permet aussi, par pesée du dérivé insoluble, d'apprécier la quantité d'aldéhyde apparue (1 g pour 1,1 g). La solution aqueuse restante, extraite à l'éther, restitue, après départ de celui-ci, 1,60 g (théor. 1,65 g) de *méthylthio*-2 *benzamide* : nous l'avons identifié avec certitude non seulement par son point de fusion déjà connu (F 150°) mais aussi par transformation en l'acide correspondant. L'essai de mélange effectué sur ce dernier avec l'acide méthylthio-2 benzoïque [préparé selon la technique de Brand (²)] s'est montré parfaitement concluant.

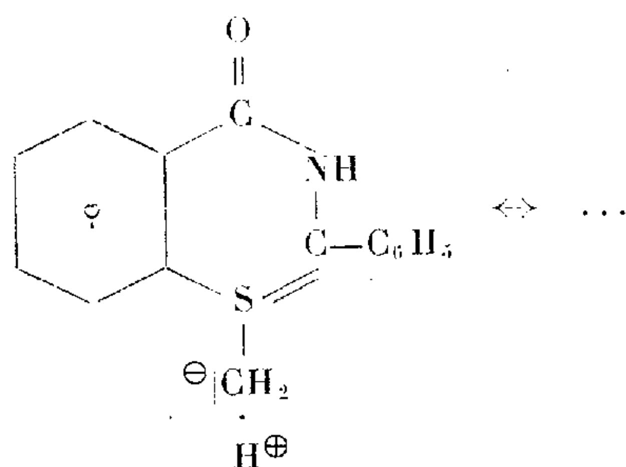
Action des iodures d'éthyle et de n-propyle. — Le mode opératoire précédent nous a respectivement fourni :

la *phényl*-2 *éthyl*-3 *benzo*-4.5 *thiazone :* F_{inst} 55° (Maq.);

la *phényl*-2 *n-propyl*-3 *benzo*-4.5 *thiazone :* F_{inst} 50° (Maq.).

L'*éthylthio*-2 *benzamide*, F 131-132°, et le *n-propylthio*-2 *benzamide*, F 123°,5, nés de l'hydrolyse des dérivés précédents, ainsi que l'*acide n-propylthio*-2 *benzoïque*, F 121,5-122°,5, issu du dernier étaient encore inconnus, semble-t-il. Les dosages d'éléments en confirment parfaitement la composition.

Signalons enfin que des trois dérivés hétérocycliques S-alcoylés précédents, le composé méthylé nous est apparu comme de loin le plus stable. Sans doute, faut-il en voir la raison dans l'existence d'une hyperconjugaison :



venant conférer, par la résonance qu'elle entraîne, une stabilité, du reste toute relative, à l'ensemble structural.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) R. BOUDET, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1518.

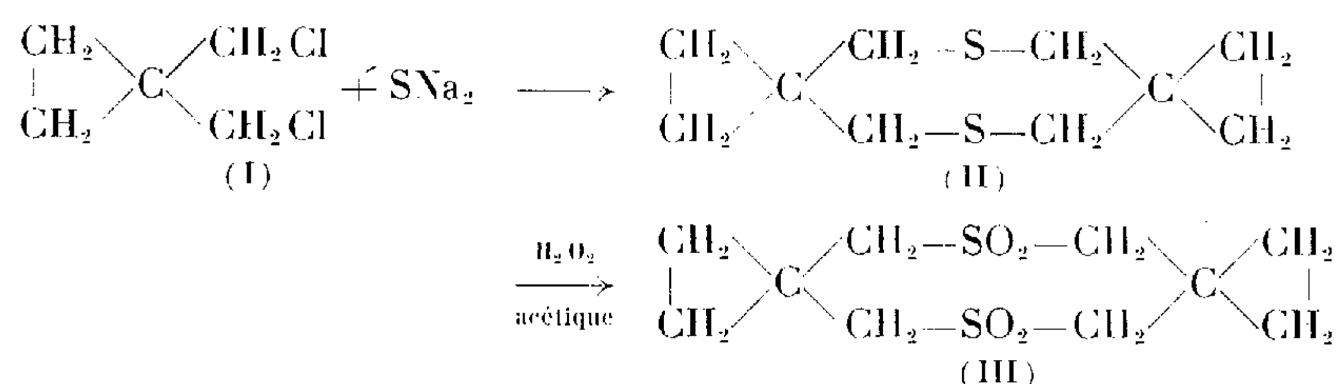
(2) BRAND et STEIN, *J. Pr.*, [2], 26, 1926, p. 108.

(Faculté des Sciences, Université de Dakar.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dérivés du cyclopropanediméthanol-1.1.* Note (*) de MM. **Bernard Chamboux**, **Yves Étienne** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs ont complété leurs travaux sur les dérivés du cyclopropanediméthanol-1.1, et décrivent les composés suivants : polysulfure, polysulfone, éthoxyméthyl-1 cyclopropaneméthanol et son ester acétique, acide cyclopropane diacétique, diester thiocyanique, polycarbonate et carbonate monomère, ainsi qu'une série d'acétals cycliques.

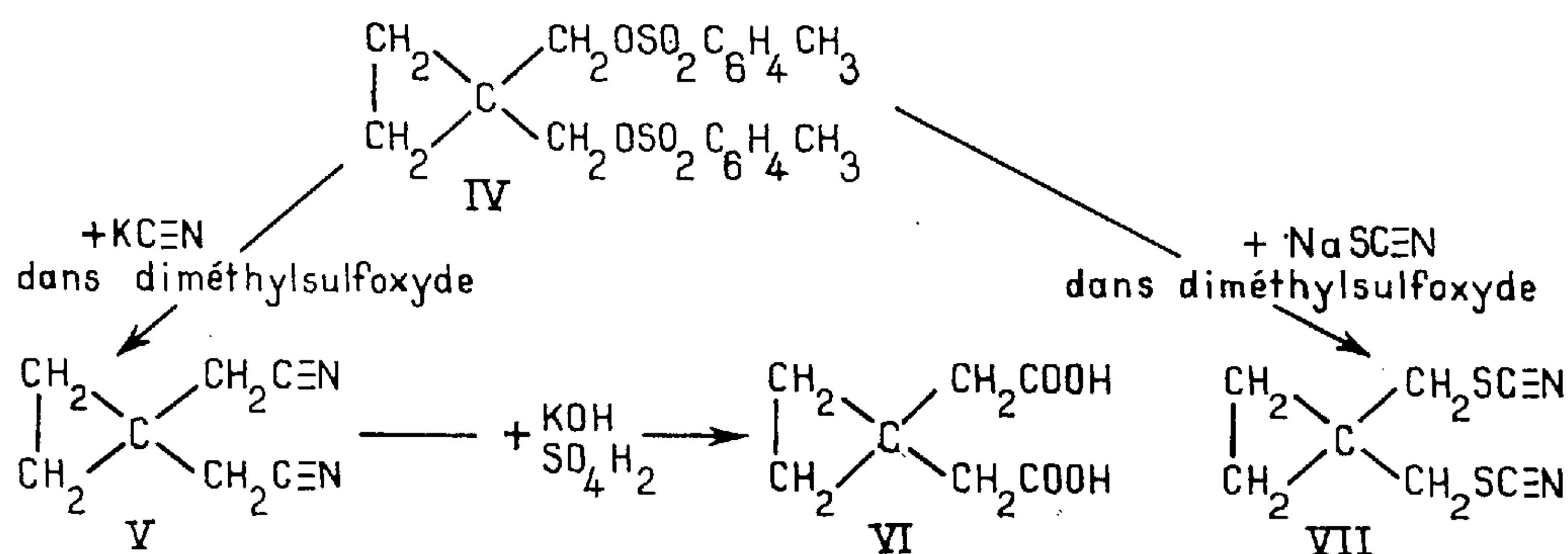
Le bis-(chlorométhyl)-1.1 cyclopropane (I) (1), traité par un sulfure alcalin en solution glycolique, ne nous a pas permis d'isoler le thia-2 spiro-[2.3] hexane (3), monomère attendu, des réactions secondaires entraînant la formation de polymères plus ou moins élevés.



Parmi ces derniers, nous avons isolé le dimère : dithia-5.11 dispiro-[2.3.2.3] dodécane (II) avec un rendement de 32 %. É$_{15}$ 142°. P. M. calculé : 200,360; trouvé par cryométrie dans le benzène : 196. Analyse : $C_{10}H_{16}S_2$, calculé %, C 59,94; H 8,05; S 32,01; trouvé %, C 59,66; H 7,93; S 32,25.

Ce composé (II) sous l'action d'un mélange d'eau oxygénée et d'acide acétique, à une température inférieure à 90° se transforme presque quantitativement en dithia-5.11 tétraoxyde-5.5.11.11 dispiro-[2.3.2.3] dodécane (III). F 130°, recristallisable dans l'acide acétique. Analyse : $C_{10}H_{16}O_4S_2$, calculé %, S 24,26; trouvé %, S 23,91.

Par traitement du di-*p*-toluènesulfonate du cyclopropanediméthanol-1.1 (IV) (2) par le thiocyanate de sodium sec dans le diméthylsulfoxyde pendant 1 h à 100°, nous avons obtenu le diester thiocyanique (VII)



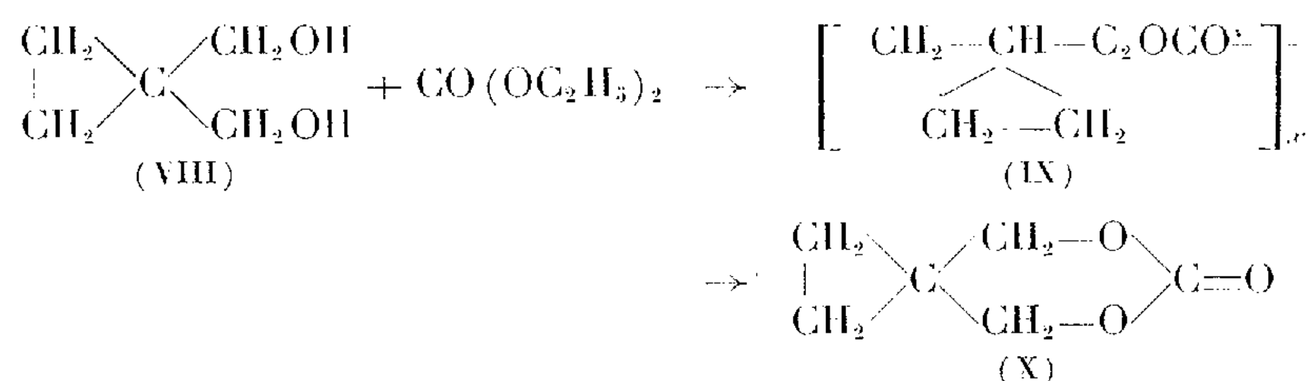
avec un rendement de l'ordre de 85 %. F 55°. Analyse : $C_7H_8S_2N_2$, calculé %, S 34,80; trouvé %, S 34,85.

Par hydrolyse du cyclopropanediacétonitrile (V) [2] nous avons obtenu l'acide cyclopropane diacétique avec un rendement de 84 %. F 87°. Analyse : $C_7H_{10}O_4$, calculé %, C 53,16; H 6,37; trouvé %, C 53,35; H 6,39.

Nous avons d'autre part remarqué au cours de la préparation de l'ester acétique du chlorométhyl-1 cyclopropaneméthanol [2] la formation de l'ester acétique de l'éthoxyméthyl-1 cyclopropaneméthanol. $É_{16}$ 77°; n_D^{20} 1,446. Analyse : $C_9H_{16}O_3$, calculé %, C 62,76; H 9,37; O 27,87; trouvé %, C 62,51; H 9,43; O 27,98.

Par contre, le chlorométhyl-1 cyclopropaneméthanol [2] traité par une solution de potasse dans l'éthanol, au reflux durant 8 h, se transforme en éthoxyméthyl-1 cyclopropaneméthanol avec un rendement de 83 %. $É_{19}$ 79°; n_D^{20} 1,451. Analyse : $C_7H_{14}O_2$, calculé %, C 64,58; H 10,84; O 24,58; trouvé %, C 64,35; H 10,76; O 24,49.

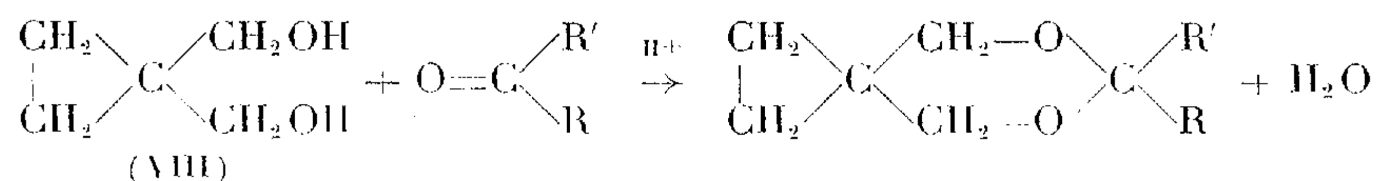
Par transestérification entre le cyclopropanediméthanol-1.1 (VIII) [1] et le carbonate d'éthyle, selon la méthode utilisée par S. Searles [3] :



Nous avons préparé le polycarbonate (IX) avec un rendement de 79 %. Ce produit insoluble dans la plupart des solutions organiques est cependant purifiable dans le xylène. F 143°. Analyse : $(C_6H_8O_3)_x$, calculé %, C 56,24; H 6,29; O 37,46; trouvé %, C 56,76; H 6,55; O 37,32.

Par chauffage sous 0,01 mm Hg le composé (IX) se dépolymérise en donnant le monomère cyclique, qui, après recristallisation dans la ligroïne fond à 70°. Analyse : $C_6H_8O_3$, calculé %, C 56,24; H 6,29; O 37,46; trouvé %, C 56,27; H 6,25; O 37,25.

Par action d'une cétone ou d'un aldéhyde sur le cyclopropanediméthanol-1.1 (VIII) d'après la méthode de Sabni [4] nous avons préparé les cycloacétals suivants : phényl-6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XI); diméthyl-6.6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XII); Ethyl-6 méthyl-6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XIII); diéthyl-6.6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XIV); méthyl-6 phényl-6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XV); diphényl-6.6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane (XVI); dioxa-5.12 dispiro-[2.2.5.5] tridécane (XVII).



	R.	R'	É ou F (°C).	Formule brute.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
(XI).....	H	C_6H_5	$É_{14}$ 141	$C_{12}H_{14}O_2$	75,76	75,96	7,42	7,22
(XII)....	CH_3	CH_3	$É_{760}$ 137	$C_8H_{14}O_2$	67,57	67,30	9,92	9,73
(XIII)...	C_2H_5	CH_3	$É_{16}$ 64	$C_9H_{16}O_2$	69,19	69,31	10,32	10,32
(XIV)...	C_2H_5	C_2H_5	$É_{13}$ 75	$C_{10}H_{18}O_2$	70,54	70,27	10,66	10,45
(XV)....	CH_3	C_6H_5	$É_{14}$ 123	$C_{13}H_{16}O_2$	76,44	76,24	7,89	7,93
(XVI)...	C_6H_5	C_6H_5	$É_{14}$ 151 ; F 40	$C_{18}H_{18}O_2$	81,17	81,42	6,81	6,20
(XVII)...	>C<(CH₂—CH₂)(CH₂—CH₂)>CH₂		$É_{16}$ 108-109	$C_{11}H_{18}O_2$	72,49	72,36	9,95	9,92

A l'exception du dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane précédemment décrit ([2]) et du diméthyl-6.6 dioxa-5.7 spiro-[2.5] octane, obtenu en laissant 48 h en contact le diol (VIII) avec l'acétone en présence d'acide sulfurique, les autres acétals cycliques ont été préparés en opérant en présence d'acide paratoluènesulfonique, l'eau formée étant éliminée par distillation azéotropique du mélange eau-benzène. Les rendements varient entre 60 et 75 %. Ces composés sont généralement des produits liquides très réfringeants, stables et présentant une odeur agréable.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

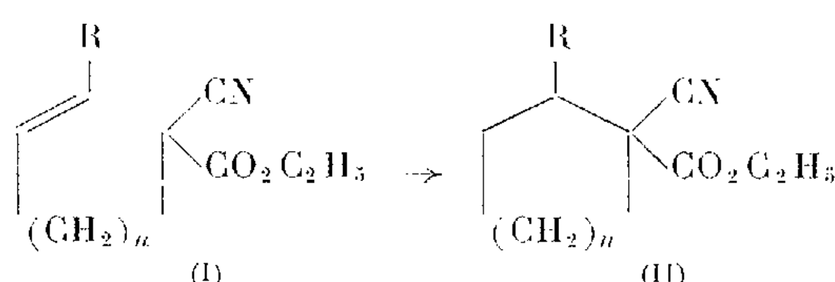
([1]) B. Chamboux, Y. Étienne et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 255.
([2]) B. Chamboux, Y. Étienne et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 313.
([3]) S. Searles, D. G. Hummel, S. Nukina et P. E. Throckmorton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1959, p. 2928.
([4]) Sabni, *Ber.*, 71, 1938, p. 1803.
([5]) Nomenclature, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 3-82.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

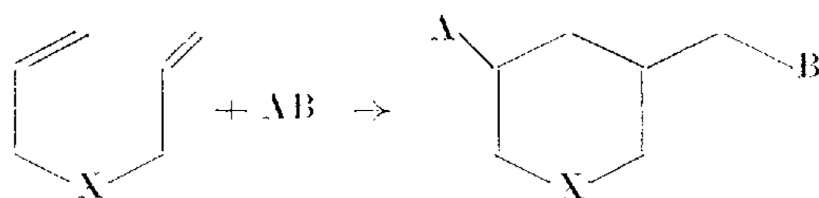
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés cyclopentaniques par cyclisation radicalaire.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **François Le Goffic**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcoylation du cyanacétate d'éthyle par des dérivés β-éthyléniques conduit à des cyanoesters éthyléniques que le peroxyde de benzoyle cyclise, en cyanoesters cyclopentaniques.

Nous avons récemment montré qu'il était possible de cycliser par une réaction radicalaire des esters α-cyanés ε-éthyléniques (I, $n = 3$) en dérivés du cyclohexane (II, $n = 3$) [1]. Dans un cas, d'ailleurs, un dérivé du cyclopentane avait été obtenu



Il a été montré [2] que des additions radicalaires sur certains diènes 1-6 provoquaient



la fermeture de cycles à six éléments hétérocycliques ou carbocycliques.

L'étude de la cyclisation des esters α-cyanés δ-éthyléniques (I, $n = 2$) a donné les résultats suivants :

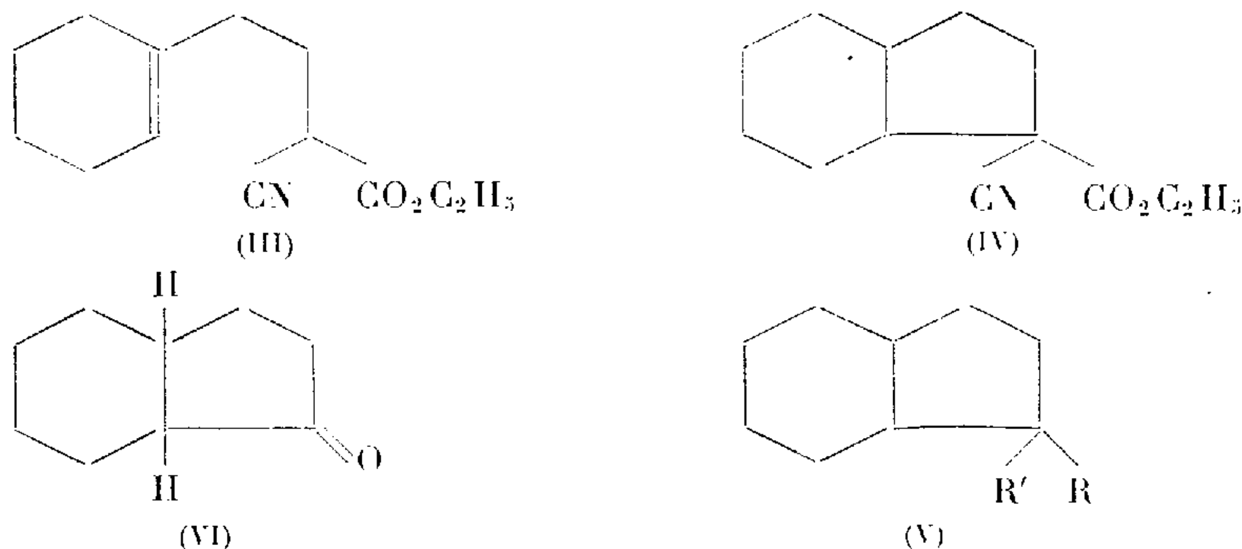
A partir du bromure de butène-3 yle a été préparé le cyano-2 hexène-5 oate d'éthyle (I, $n = 2$ R = H) $C_9H_{13}O_2N$, $É_{14}$ 123°, n_D^{21} 1,4400. Cet ester a été placé dans les conditions expérimentales qui avaient cyclisé les composés analogues ε-éthyléniques; ébullition prolongée en solution très diluée dans le cyclohexane en présence de peroxyde de benzoyle; on n'a pas pu isoler de composé cyclopentanique.

Le bromo-1 pentène-3 a été préparé à partir de la méthylcyclopropylcétone [3], et condensé avec le cyanacétate d'éthyle en cyano-2 heptène-5 oate d'éthyle (I, R = Me, $n = 2$) $C_{10}H_{15}O_2N$, $É_{17}$ 131°, n_D^{20} 1,4440, saponifié en acide malonique correspondant $C_8H_{12}O_4$, F 83-84° (benzène-éther de pétrole).

La cyclisation a donné avec un rendement de 30 % le cyano-1 méthyl-2 cyclopentane carboxylate d'éthyle (II, R = Me, $n = 2$), $C_{10}H_{15}O_2N$, $É_1$ 80°, n_D^{21} 1,4494. La saponification a, en effet, donné l'acide cyano-1 méthyl-2 cyclopentane carboxylique caractérisé par son sel de S-benzylisothiouronium $C_{16}H_{21}O_2SN_3$, F 157-158° (méthanol dilué). La décarboxylation a conduit au nitrile puis à l'acide trans-méthyl-2 cyclopropane

carboxylique, identifié à un échantillon authentique ([1]) par son amide F 151-152°.

Nous avons ensuite essayé de préparer un système bicyclique, hydrindanique cette fois, par fermeture d'un cycle en C_5 sur un cycle en C_6 déjà existant. A partir de la cyclohexanone, on prépare l'acide cyclohexène-1 ylacétique qu'on réduit en cyclohexène-1 yléthanol. Le *p*-toluène sulfonate de cet alcool (utilisé brut), a été condensé avec le cyanacétate d'éthyle pour donner l'ester (III) $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_1$ 130°, n_D^{21} 1,4739.



caractérisé par l'acide malonique correspondant, F 123-124° ([3]).

Après traitement au peroxyde de benzoyle, on a obtenu (24 %), un produit saturé que nous formulons (IV) $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_{0,03}$, 82°, n_D^{23} 1,4848. En effet, la saponification donne un cyanoacide (V, R = CN, R' = COOH) (sel de S-benzylisothiouronium, F 147-148° (de l'éthanol), $C_{19}H_{25}OSN_3$), qu'on décarboxyle en nitrile (V, R = CN, R' = H) 91 %, $C_{10}H_{15}N$, $É_{1,2}$ 86°, n_D^{23} 1,4851. On saponifie ce nitrile en acide (V, R = COOH, R' = H); caractérisé par son ester de *p*-bromophénacyle F 88-89° (éthanol), $C_{18}H_{21}O_3Br$.

L'action de l'iodure de méthyle magnésium sur le nitrile conduit à une méthylcétone (V, R = $COCH_3$, R' = H), $É_{0,3}$ 62°, n_D^{23} 1,4825, $C_{11}H_{18}O$, dinitrophénylhydrazone, F 93-94° (méthanol), $C_{17}H_{22}O_4N_4$.

L'oxydation de la méthylcétone par l'acide perbenzoïque, d'après Baeyer-Villiger, a donné un acétate qu'on a saponifié en alcool puis oxydé en hydrindanone-1 cis (VI) identifiée à un échantillon authentique ([6]) par sa semi-carbazone F et $F_{mél}$ 208-209° (éthanol).

Le squelette hydrindanique du composé cyclisé (IV) est ainsi démontré.

La stéréochimie de la fusion des cycles est en cours d'étude, la fusion cis dans la cétone finalement isolée pouvant résulter d'une isomérisation à ce dernier stade.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) M. Julia, J. M. Surzur et L. Katz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1030.

([2]) Brevet allemand n° 1.098.942, déposé le 29 septembre 1958, publié le 9 février 1961.

([3]) M. Julia, S. Julia et Song-Yu-Tchen, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1849.

([4]) H. Pines et N. E. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4417.

([5]) J. W. Cook et C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1637.

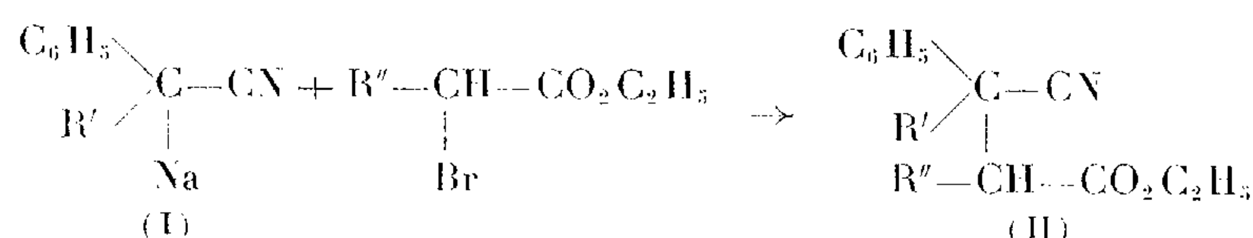
([6]) W. Hueckel, M. Sachs, J. Yantschulewitsch et F. Nerdel, *Ann.*, 518, 1935, p. 155.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α-phényl α, α′-dialcoylsucciniques et leurs dérivés.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation des esters α-bromés sur les phénylacétonitriles α-monosubstitués ($R=CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7) conduit aux esters-nitriles α-phénylsucciniques α, α′-dialkylés. Par saponification de ces derniers, on peut isoler les acides-nitriles correspondants qui par simple chauffage en milieu alcoolique se transforment en imides. Les diacides sont obtenus par hydrolyse des acides-nitriles.

Les phénylalcoylacétonitriles (I) sodés par l'amidure de sodium, au sein de l'éther anhydre, sont condensés avec les esters α-bromés et conduisent avec des rendements variant de 42 à 69 % — en tenant compte du phénylalcoylacétonitrile récupéré — aux esters-nitriles correspondants (II)



dont les constantes sont indiquées au tableau suivant :

Tableau I.

Formules.	R′.	R″.	É (°/mmHg).	n_D^{20}.
$C_{14}H_{17}NO_2$	CH_3	CH_3	118-120/1 (1)	1,503
$C_{15}H_{19}NO_2$	C_2H_5	CH_3	122-124/1	1,501
$C_{16}H_{21}NO_2$	C_2H_5	C_2H_5	142/1 (2)	1,500
$C_{16}H_{21}NO_2$	n-C_3H_7	CH_3	140-142/1	1,4988
$C_{17}H_{23}NO_2$	n-C_3H_7	C_2H_5	132/1	1,4975
$C_{18}H_{25}NO_2$	n-C_3H_7	n-C_3H_7	138/1	1,4962

La saponification alcaline de ces derniers en milieu hydroalcoolique (alcool méthylique), donne aisément les acides-nitriles (III) dont les constantes sont indiquées au tableau II.

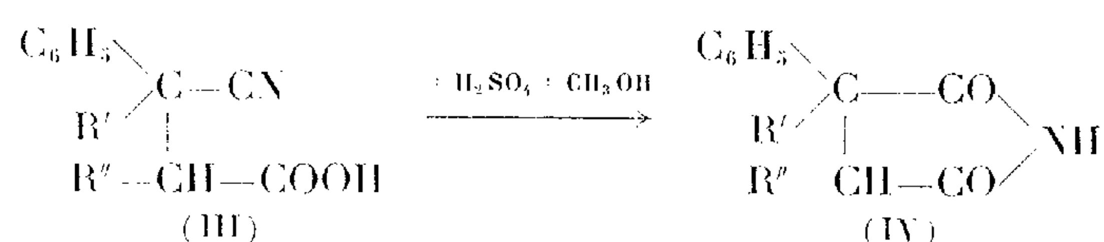
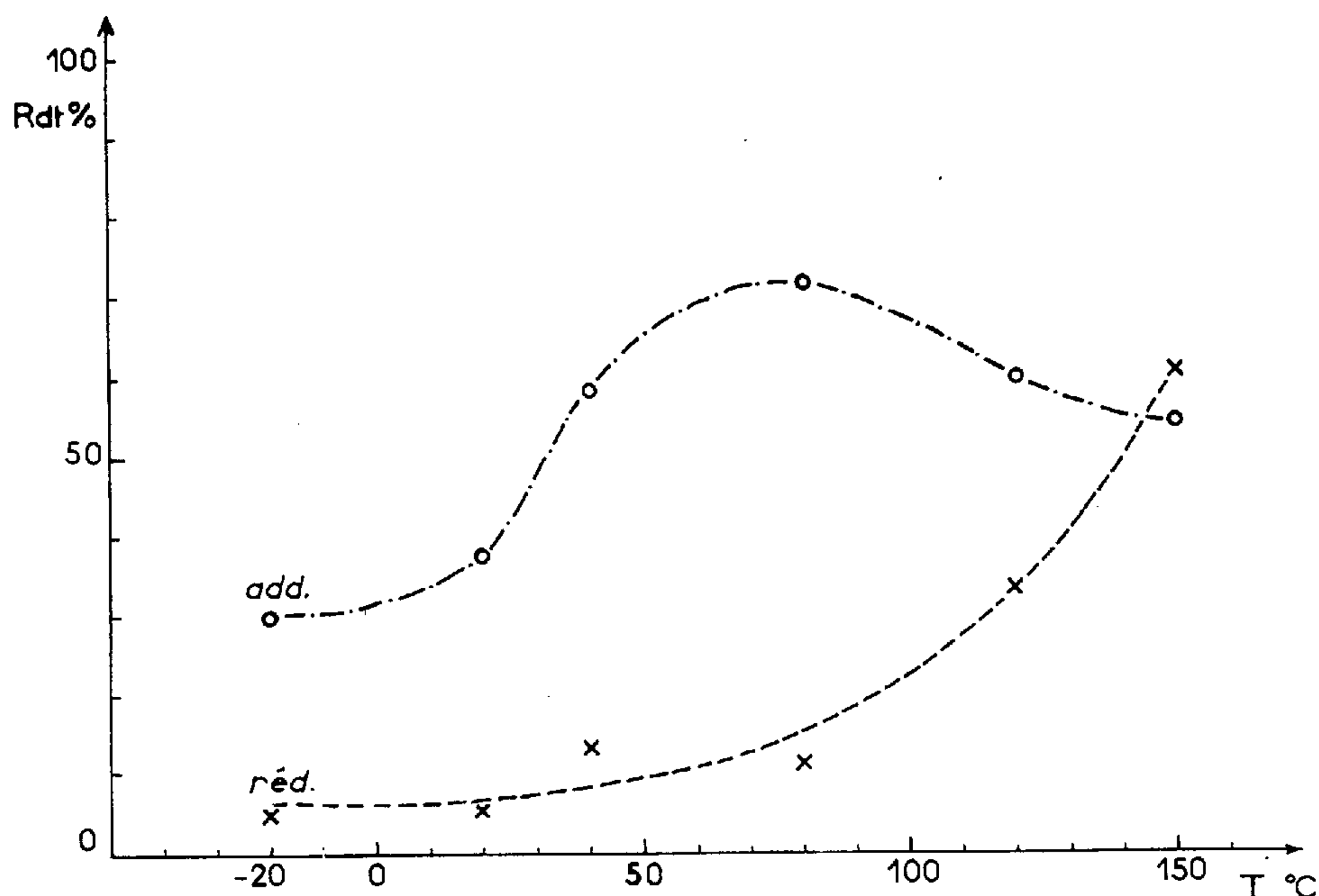


Tableau II.

Formules.	R′.	R″.	Acides-nitriles (°C).	Imides (°C).
$C_{12}H_{13}NO_2$	CH_3	CH_3	126	136 (5)
$C_{13}H_{15}NO_2$	C_2H_5	CH_3	120	140 (6)
$C_{14}H_{17}NO_2$	C_2H_5	C_2H_5	132	124 (7)
$C_{14}H_{17}NO_2$	n-C_3H_7	CH_3	113	128
$C_{15}H_{19}NO_2$	n-C_3H_7	C_2H_5	122	128
$C_{16}H_{21}NO_2$	n-C_3H_7	n-C_3H_7	134	96

Comme l'ont déjà indiqué F. Salmon-Legagneur et ses collaborateurs dans des publications précédentss [(3), (4)], l'influence de la substitution alkylée ou arylée en α ou α' se manifeste là encore sur le rapprochement des deux groupements fonctionnels. Il en résulte que l'estérification éthylique ou méthylique de ces composés, ne conduit pas aux nitriles-esters mais aux imides correspondantes (IV) dont les constantes sont indiquées dans le tableau II.



Toutefois traités par HCl concentré en présence d'acide acétique, certains de ces esters-nitriles conduisent normalement aux diacides (V) (tableau III) et non aux anhydrides (VI) qui sont obtenus par action du chlorure de thionyle sur les diacides correspondants (tableau III).

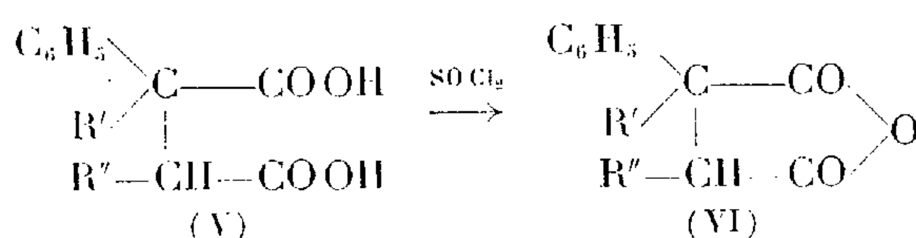


TABLEAU III.

		Diacides		Anhydrides		
R'.	R''.	formules.	(°C).	formules.	(°C).	É (°/mmHg).
CH_3	CH_3......	$C_{12}H_{14}O_4$	172 (8)	$C_{12}H_{12}O_3$	43	–
C_2H_5	CH_3......	$C_{13}H_{16}O_4$	172	$C_{13}H_{14}O_3$	–	158-160/2,5
C_2H_5	C_2H_5.....	$C_{14}H_{18}O_4$	180	$C_{14}H_{16}O_3$	70	–

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) É (°/mm Hg) = 172-173/14 : CRAWFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 139.

(2) É (°/mm Hg) = 180/10 : Brevet allemand n° 389.948; *Zent. Blatt.*, 2, 1924, p. 889.

(3) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057; *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580.

(4) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1952; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1958.

(5) (°C) = 124 max. : MILLER-LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5608.

(6) E (°/mm Hg) = 172-173/1,6 : *Ibid.*

(7) (°C) = 119, *cf.* (2).

(8) (°C) = 170-172, *cf.* (1).

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences et de l'É. N. S. C., Rennes.)

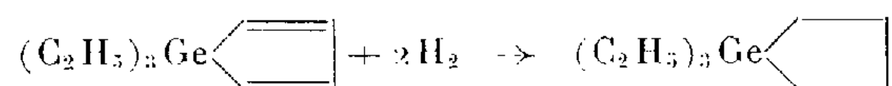
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés organogermaniques du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre**, **Pierre Mazerolles** et **Georges Manuel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés aliphatiques et aromatiques halogénés du germanium réagissent sur les magnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène. Les produits obtenus ont des propriétés voisines des composés isologues du silicium et de l'étain.

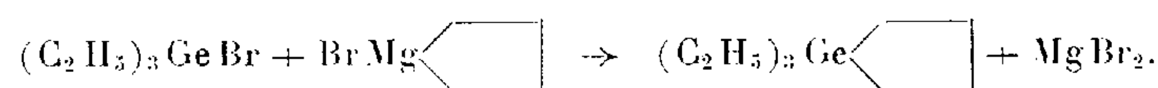
Des dérivés organostanniques renfermant les groupements cyclopentadiényle, indényle et fluorényle ont été décrits dans la littérature. Ils sont obtenus par action d'un dérivé halogéné de l'étain, soit sur le magnésien ([1]), soit sur le lithien correspondant ([2]). Les dérivés isologues du silicium ont été préparés par les mêmes méthodes [([3]), ([4])] et également en utilisant les dérivés sodés ([5]).

Nous avons fait réagir sur le magnésien du cyclopentadiène les dérivés halogénés du germanium du type R_3GeX ($R = C_2H_5$, C_4H_9, C_6H_5 ; $X = Br$). Le groupement cyclopentadiényle, très réactif, donne lieu à des réactions d'addition et de clivage.

— A la pression ordinaire, on peut hydrogéner les doubles liaisons du triéthylcyclopentadiénylgermanium, en présence de nickel de Raney :



Ce triéthylcyclopentylgermanium, dont on a vérifié la structure au spectre infrarouge, a été obtenu, d'autre part, au terme de la réaction



— Le système des deux doubles liaisons conjuguées permet d'obtenir des réactions de Diels-Alder : L'anhydride maléique conduit à la formation d'un dérivé d'addition cristallisé. F 49-50°C. M (benzène), calculé 322,92 ; trouvé 326,0; Ge %, calculé 22,48; trouvé 21,7.

— Le brome en solution dans le bromure d'éthyle ne donne pas lieu à une réaction d'addition mais clive la liaison germanium-carbone du groupement insaturé :

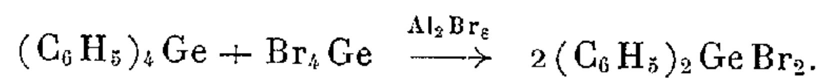


$$(C_2H_5)_3GeC_5H_5 + Br_2 \rightarrow (C_2H_5)_3GeBr + \text{résidu polymérisé.}$$

Nous avons fait réagir sur le magnésien de l'indène ([6]), les dérivés halogénés du germanium du type R_3GeX ($R = C_2H_5$, C_6H_5 ; $X = Br$), et obtenu le triéthylindénylgermanium $(C_2H_5)_3Ge\,C_9H_7$ et le triphénylindénylgermanium $(C_6H_5)_3Ge\,C_9H_7$.

Le diindényldiphénylgermanium $(C_9H_7)_2Ge\,(C_6H_5)_2$, a été préparé en faisant agir sur le magnésien de l'indène le dibromodiphénylgermanium

obtenu au terme d'une réaction identique à celle observée en série aliphatique [7] :

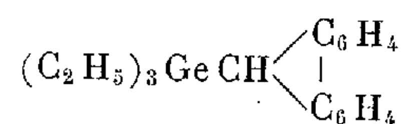


$$(C_6H_5)_4Ge + Br_4Ge \xrightarrow{Al_2Br_6} 2(C_6H_5)_2GeBr_2.$$

Ce dibromure, obtenu avec un rendement de 65 %, a été transformé en diphénylgermane par action de $AlLiH_4$ [8] et reconverti en dibromure pur (n_D^{20} 1,6394; d_4^{20} 1,7779) par action du brome.

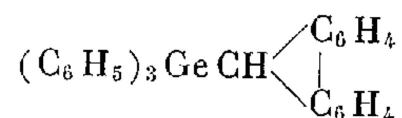
Le tétrachlorure de germanium réagit sur le magnésien de l'indène, mais le tétraindénylgermanium formé, $(C_9H_7)_4Ge$, insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther et le chloroforme, est difficile à isoler à l'état pur. Il est peu stable à la chaleur et se décompose vers 200°C.

L'action du bromure de triéthylgermanium sur le magnésien du fluorène [6] conduit à la formation d'un dérivé à point d'ébullition élevé :



$$(C_2H_5)_3GeCH{<}\substack{C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4}$$

Le triphénylfluorénylgermanium



$$(C_6H_5)_3GeCH{<}\substack{C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4}$$

obtenu à partir du bromure de triphénylgermanium, se présente sous forme de cristaux difficilement séparables de l'excès de fluorène.

	É (°C).	F (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	Ge % calc.	Ge % tr.
$(C_2H_5)_3GeC_5H_5$	$105/_{16}$	–	1,5029	1,0740	58,75	58,93	8,96	8,94	32,28	32,1
$(C_2H_5)_3GeC_5H_9$	$133/_{40}$	–	1,4756	1,0343	57,71	57,9	10,56	10,5	31,71	31,0
$(C_4H_9)_3GeC_5H_5$	$109/_{0,4}$	–	1,4942	1,0115	66,0	65,2	10,4	10,2	23,5	23,1
$(C_6H_5)_3GeC_5H_5$	–	176-177	–	–	74,86	74,38	5,19	5,10	19,67	19,4
$(C_2H_5)_3GeC_9H_7$	$161/_4$	–	1,5589	1,1230	65,53	65,94	8,06	7,96	26,40	26,1
$(C_6H_5)_3GeC_9H_7$	–	126	–	–	77,38	76,27	5,29	5,10	17,32	17,1
$(C_6H_5)_2Ge(C_9H_7)_2$	–	144-145	–	–	78,82	78,82	5,29	5,34	15,88	16,3
$(C_9H_7)_4Ge$	–	196-198	–	–	81,08	79,08	5,29	5,30	13,61	13,5
$(C_2H_5)_3GeCH{<}\substack{C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4}$	$165/_{0,5}$	–	1,6071	1,1761	70,21	69,0	7,44	7,33	22,34	22,0
$(C_6H_5)_3GeCH{<}\substack{C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4}$	–	214	–	–	79,36	74,72	5,16	5,36	15,47	19,5

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) H. GILMAN et L. A. GIST, *J. Org. Chem.*, 1957, p. 250.
(2) H. ZIMMER et H. W. SPARMANN, *Ber.*, 1954, p. 645.
(3) K. C. FRISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6050.
(4) A. D. PETROV et G. I. NIKISHIN, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1952, p. 989.
(5) L. H. SOMMER et N. S. MARANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5135.
(6) C. H. COURTOT, *Comptes rendus*, 160, 1915, p. 68, 76 et 84.
(7) P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1911.
(8) O. H. JOHNSON et D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5564; *Inorg. Syntheses*, 5, 1957, p. 74.

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

GLACIOLOGIE. — *Sondage séismique du glacier de Saint-Sorlin.* Note (*) de M. **Michel Belin**, transmise par M. Léon Moret.

A une centaine de mètres sous la surface uniforme du glacier de Saint-Sorlin, le lit rocheux présente de nombreuses cuvettes et arêtes dont on précise la forme et la nature géologique.

Poursuivant ses recherches de morphologie sous-glaciaire, le Laboratoire de l'Aiguille du Midi du C. N. R. S, a entrepris, début septembre 1961, des sondages séismiques réflexion, sur le glacier de Saint-Sorlin (partie nord du massif des Grandes Rousses), avec la collaboration technique de la Compagnie Générale de Géophysique.

Par suite de la faible épaisseur du glacier, qui provoquait l'empiétement des différents trains d'onde, une trentaine de films seulement ont pu être utilisés pour restituer l'allure du fond rocheux. Les dépouillements ont été effectués avec la collaboration de Michel Vallon, en utilisant la méthode mi-graphique, mi-analytique du Professeur Lliboutry. Nous donnons deux cartes : l'une des emplacements côtés des géophones, points de tir et miroirs, l'autre des courbes du lit rocheux.

On remarquera que le « bed-rock » est bien plus accidenté que ne le laisse croire la surface uniforme du glacier. Sa moitié Est comporte trois cuvettes, qui doivent correspondre aux terrains houillers détritiques, tandis que les arêtes les séparant doivent être des coulées de trachy-andésite; à l'Ouest une dépression allongée selon l'axe du glacier, avec deux surcreusements, correspond à un synclinal de Trias et Lias, visible à l'aval; entre les deux parties se prolonge l'arête de granulite de la diffluence.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

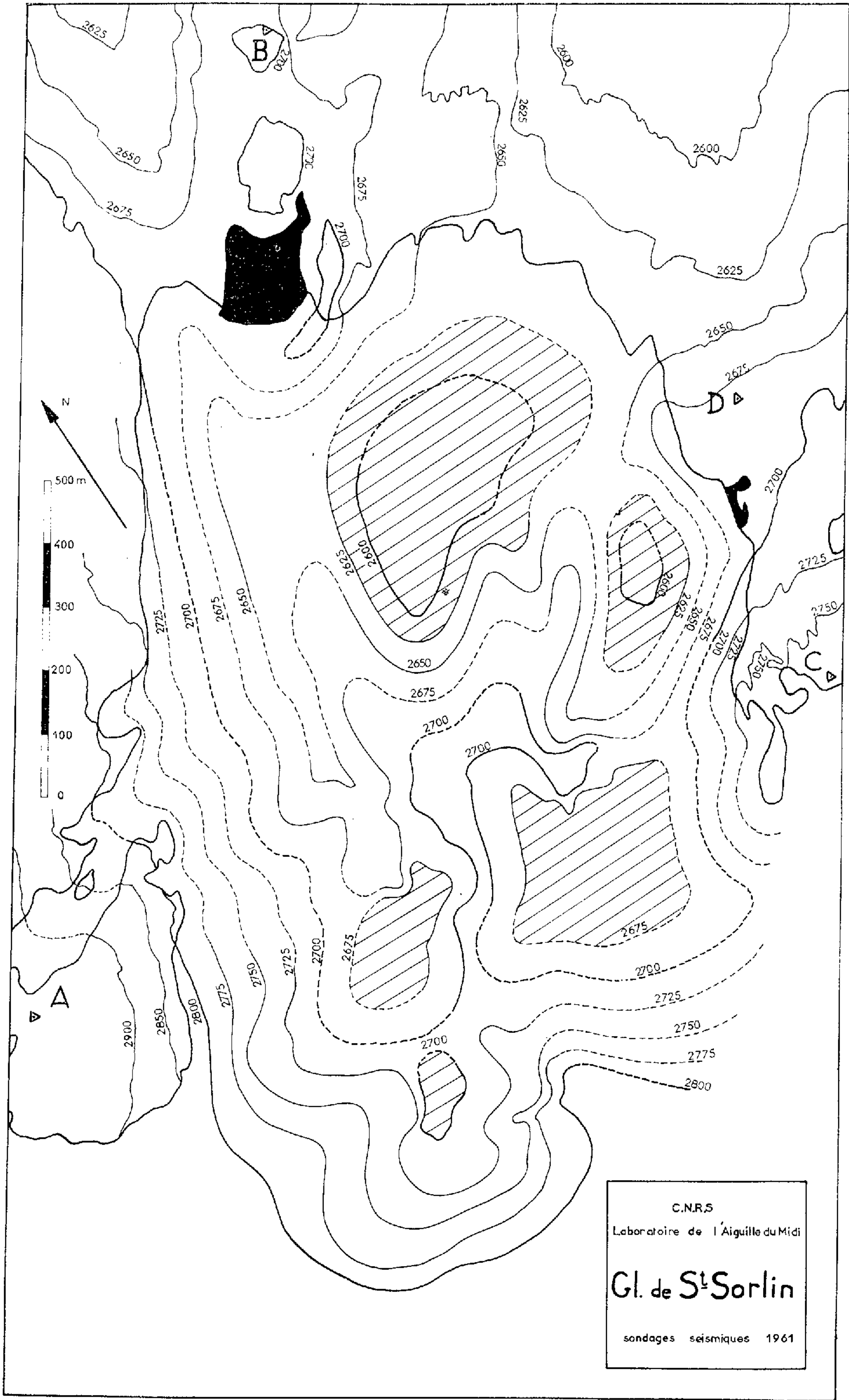

C.N.R.S
Laboratoire de l'Aiguille du Midi
Gl. de St Sorlin
sondages sismiques 1961
N
500 m
400
300
200
100
0
A
B
C
D

Fig. 1.

C.N.R.S.
Laboratoire de l'Aiguille du Midi
Gl. de St Sorlin
sondages seismiques 1961

Fig. 2.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Perturbations transitoires mondiales du champ magnétique terrestre, observées en France lors de l'explosion nucléaire spatiale du 9 juillet* 1962. Note de M[lle] **Juliette Roquet**, MM. **Roland Schlich** et **Édouard Selzer** (¹), transmise par M. Jean Coulomb.

L'explosion nucléaire à haute altitude et à grande puissance réalisée le 9 juillet dernier au-dessus du Pacifique, dans le cadre du projet *Dominic*, a produit des effets magnétiques mondiaux qui ont atteint en France une amplitude supérieure à 10 γ et ont duré près de 10 mn.

Les données initiales sur l'explosion nucléaire spatiale du 9 juillet 1962 au-dessus du Pacifique ont été divulguées dans leurs grandes lignes : l'explosion a eu lieu à 9 h 00 m T. U. (l'instant exact, à la seconde près, n'a pas encore été dévoilé), dans les parages de l'île Johnston (coordonnées géographiques : environ 15°30′ N. et 169°W. G.) à une altitude d'environ 320 km. L'engin, thermonucléaire, était d'une puissance de l'ordre de la mégatonne. Cette expérience s'apparentait donc d'*une part*, par la puissance mise en jeu, aux explosions des 1[er] et 12 août 1958 dans la même région géographique mais à plus basses altitudes (*sous*-ionosphériques), et d'*autre part* à celles du groupe *Argus* des 27 et 30 août et du 6 septembre de la même année, au-dessus de l'Atlantique, à une altitude supérieure (*sur*-ionosphérique) mais avec des puissances beaucoup plus faibles (environ 2 kt).

Les premières avaient produit des perturbations magnétiques importantes (« baies ») mais à des distances ne dépassant pas 4 000 km; quant aux secondes, leurs effets sur le champ magnétique terrestre avaient été d'une tout autre nature : moins intenses, plus brefs, mais pulsés et d'extension mondiale.

Dans le cas de l'expérience *Dominic* nous pouvions donc attendre des effets mondiaux complexes. En fait, les perturbations que nous venons d'enregistrer aux deux stations dont nous disposions en France (Chambon-la-Forêt et Garchy), ont été plus importantes que prévues, ayant atteint une amplitude totale de 13 γ. Ces perturbations n'ont toutefois eu qu'une durée globale de 9 à 10 mn, ce qui laisse supposer des facteurs amortissants plus élevés qu'on ne le pensait en général.

Les caractéristiques les plus intéressantes relevées sur nos enregistrements sont les suivantes :

Instant du début de la perturbation (cet instant a été trouvé identique aux deux stations à l'imprécision expérimentale près) : 9 h 00 m 08,8 s en Temps Universel, déterminé à ± 0,2 s.

Forme générale du signal. — Le signal se présente sur les enregistrements normaux La Cour (composantes H, D et Z), semi-rapides Gibault (composantes H et D) et semi-rapides Blum (composantes D et F), comme une petite « baie » pulsée à début brusque, ou encore comme un « crochet magnétique » (« s. f. e. »), mais aucune confusion n'est possible si l'on tient compte de la structure pulsée du signal et de son sens contraire à la règle de Mac Nish. Il est donc exclu que la perturbation ait agi par simple renfor-

cement de l'ionisation des couches D ou E de l'ionosphère. L'amplitude de cette baie dépasse 10 γ, sa durée étant d'environ 6 mn (²). Elle correspond à une augmentation de H et de F et à une variation de D de l'Est vers l'Ouest.

Microstructure. — Nous l'avons examinée sur toute une gamme d'enregistrements rapides allant de 5 à 120 mm/mn (« barres-fluxmètres », lignes telluriques, grand cadre horizontal, etc.). Nous avons distingué les phases suivantes :

Phase A. — Impétus pulsé de pente supérieure à 1 γ/s; amplitude de plusieurs gammas. Durée totale de cette phase : 3 à 4 s, avec pulsations initiales de 1,5 puis 0,5 s.

Phase B. — Trains de pulsations assez irrégulières, de période dominante 2 s, dont l'amplitude atteint 1 γ. Durée totale de cette phase : environ 1 mn.

Phase C. — Trains de pulsations très irrégulières, de périodes dominantes comprises entre 4 et 8 s, dont les amplitudes dépassent 1 γ. Durée totale de cette phase : environ 1 mn. Sa fin paraît coïncider avec celle de la partie descendante (augmentation de H et de F) de la baie.

Phase D. — Grands mouvements rappelant les pulsations dites *pt* accompagnant les baies naturelles pulsées. Les amplitudes atteignent plusieurs gammas et les pseudo-périodes sont de l'ordre de la minute. Cette dernière phase paraît accompagner, et même peut-être prolonger, le retour à la normale de la haute atmosphère.

Ces observations confirment dans l'ensemble les résultats *expérimentaux* qui avaient été obtenus précédemment, notamment lors des deux séries d'essais (Pacifique et Atlantique) de 1958.

La formation d'une « *baie* » peut être rattachée à l'*effet de puissance* : série 1958 du Pacifique, grosse action mécanique et ionisante sur l'ionosphère; mais cette baie dont le domaine d'action était alors limité à 4 000 km environ, est devenue d'extension mondiale avec l'augmentation d'altitude de l'explosion. D'un autre côté, la présence dans le signal d'une *microsctructure pulsée*, rappelant, mais en plus intense, la structure que nous avions trouvée pour les signaux de l'expérience *Argus* [(³), (⁴)], paraît être essentiellement liée à l'*altitude élevée* à laquelle l'excitation artificielle de la haute atmosphère a été provoquée. Cette action a pu permettre d'engendrer, par distorsion des lignes de forces du champ terrestre, des signaux de nature hydromagnétique pouvant se propager très rapidement dans les couches supérieures de l'ionosphère et le début de la magnétosphère, ceci apparemment *sans* influence directionnelle bien marquée comme celle qui pourrait être imposée par les lignes et tubes de forces du champ magnétique terrestre fondamental. Remarquons seulement que les faits expérimentaux ainsi confirmés à nouveau ne trouvent pas d'explication simple dans la théorie hydromagnétique classique. Seule une étude synoptique à l'échelle mondiale permettra, le cas échéant, de mettre en évidence une ou plusieurs directions privilégiées.

Il y a lieu d'autre part de préciser que l'*impétus* très abrupt par lequel commencent les signaux enregistrés ne peut être, contrairement à ce que pourrait faire croire un examen rapide, un simple front d'onde électromagnétique (le signal dit « banal » reçu par propagation de la perturbation électromagnétique initiale le long de la cavité terre-ionosphère lors de toute explosion nucléaire sous-ionosphérique). Cet impétus fait corps avec

le reste de l'onde tout entière et il est pulsé comme elle. Il doit donc bien être considéré lui-même comme le front propre de l'onde hydromagnétique.

N. B. — Les stations françaises de l'Antarctique ne pourront nous faire parvenir leurs enregistrements avant plusieurs mois. Cependant la station des Kerguelen nous a signalé par télégramme une forte perturbation magnétique artificielle à l'heure de l'explosion.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Gilbert PETIAU et Daniel GILBERT.

(2) La durée de cette baie paraît coïncider avec celle des aurores (artificielles) signalées aux îles Hawaï et en Nouvelle-Zélande.

(3) E. SELZER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1133.

(4) S. ESCHENBRENNER, L. FERRIEUX, R. GODIVIER, R. LACHAUX, H. LARZILLIÈRE, A. LEBEAU, R. SCHLICH et E. SELZER, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 264.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur trois nouveaux cas de phloème inclus chez les Solanacées.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bonnemain**, présentée par M. Roger Gautheret.

Un phloème inclus a été découvert dans le parenchyme vasculaire de l'hypocotyle et de la racine de *Nicandra physaloides* Gaertn, *Physochlaina orientalis* G. Don, *Saracha Jaltomata* Schlecht. Une étude ontogénique de ce tissu a été effectuée dans cette dernière espèce.

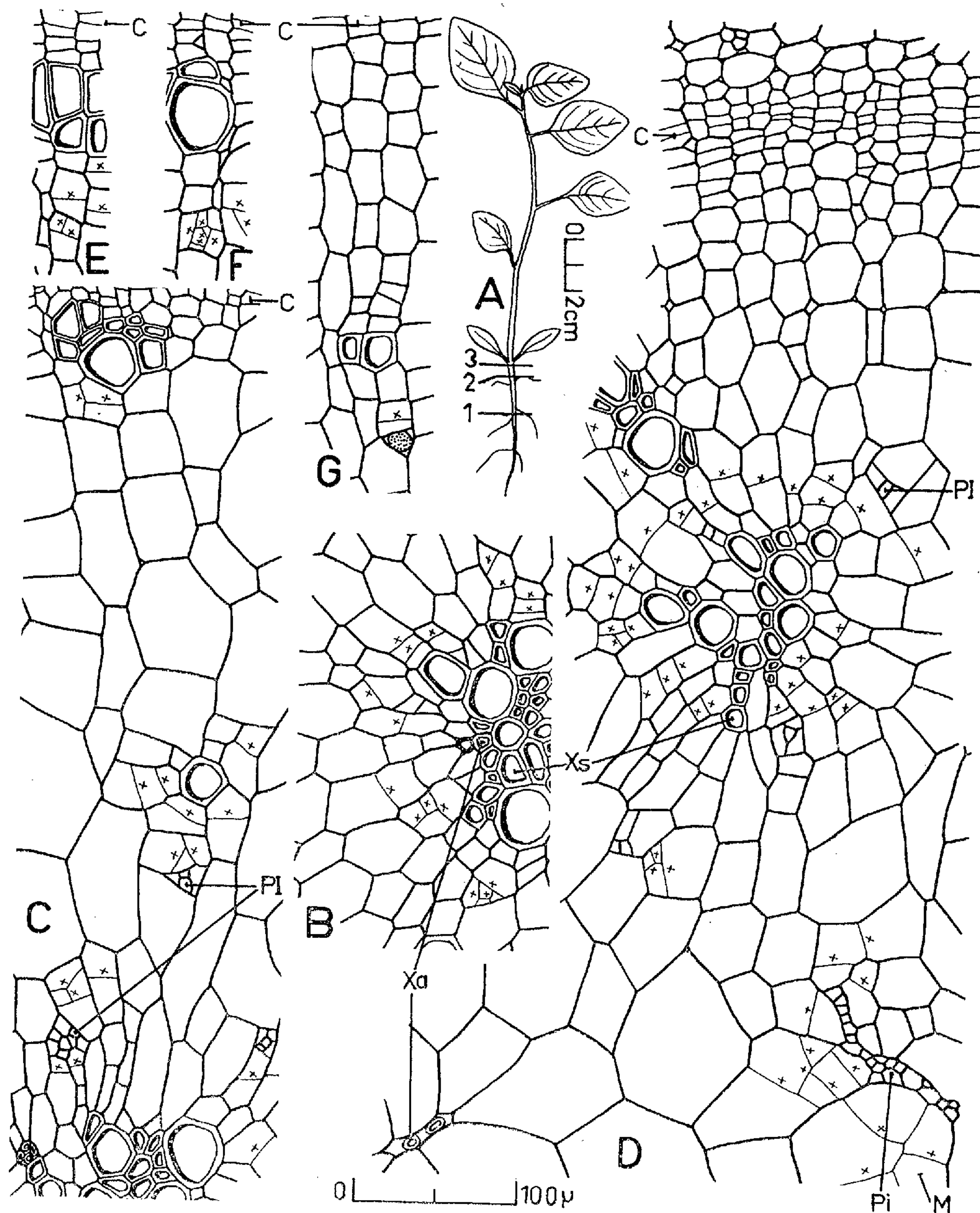
L'appareil conducteur des Solanacées présente diverses anomalies, en particulier un phloème interne ou phloème intraxylémien chez tous ses représentants et un phloème inclus ou phloème interxylémien chez quelques espèces seulement ([2]). Des îlots criblés ont été effectivement remarqués, à la fin du siècle dernier, dans le xylème secondaire des *Scopolia carniolica* Jacq, *Datura stramonium* L., *Browallia viscosa* H. B. et K. et *Atropa belladonna* L. Plus récemment, un phloème inclus a été décrit chez *Hyoscyamus niger* L. par Telle et Gautheret ([3]) et chez *Datura innoxia* Mill. par Paroli ([4]).

Ayant entrepris l'étude anatomique des Solanacées, nous venons de découvrir un phloème inclus dans le parenchyme vasculaire de l'hypocotyle et de la racine des trois espèces suivantes appartenant chacune à un genre différent : *Saracha Jaltomata* Schlecht, *Physochlaina orientalis* G. Don et *Nicandra physaloides* Gaertn. Chez cette dernière espèce, le phloème inclus est peu abondant.

Nous avons étudié l'ontogénie de ce tissu chez *Saracha Jaltomata* Schlecht et en même temps l'organisation vasculaire de la plantule. L'évolution vasculaire comporte une faible accélération basifuge. La majeure partie de l'hypocotyle présente une structure que de nombreux botanistes prétendent encore propre à la racine : il n'y a pas de moelle et les vaisseaux alternes forment une lame vasculaire complète. La phase alterne subsiste, non seulement au sommet de l'hypocotyle où l'on remarque un phloème interne, mais aussi dans les pétioles cotylédonaires. Cet exemple illustre fort bien les conceptions de Chauveaud ([1]) selon lesquelles la plante vasculaire possède un type structural unique en voie d'évolution, caractérisé par une succession complète ou incomplète de phases qui se déroulent suivant un ordre bien déterminé.

Lorsque l'hypocotyle atteint environ 2 mm de diamètre au niveau des nœuds cotylédonaires (*fig.* A), des îlots criblés inclus sont déjà différenciés dans l'ensemble de cet organe et dans la partie supérieure de la racine. Ils se situent d'abord autour du massif lignifié central constitué par la lame vasculaire alterne et quelques éléments superposés, puis au voisinage des îlots lignifiés dispersés dans le parenchyme vasculaire. La proximité des éléments lignifiés a une influence indiscutable sur l'histogenèse du phloème

inclus. Ces éléments lignifiés semblent induire les divisions orientées affectant les cellules de parenchyme vasculaire qui les entourent (*fig.* B, C et D). Ces cellules subissent effectivement des cloisonnements périclines par rapport à l'axe de l'îlot lignifié. Elles donnent naissance ainsi à un parenchyme



A, *Saracha Jaltomata* âgé de quelques semaines; B, C, D, coupes transversales correspondant aux niveaux 1 (racine), 2 et 3 (hypocotyle) de l'échantillon A; E, F, G, coupes transversales dans la racine d'un échantillon âgé de plusieurs mois. Notation : C, cambium; M, moelle; Pi, phloème interne; PI, phloème inclus; Xa, xylème alterne; Xs, xylème superposé. Les cloisonnements récents affectant les cellules de parenchyme vasculaire ont été indiqués par de petites croix.

néoformé souvent réduit, car cette activité mitotique est généralement temporaire. Certaines d'entre elles ou certaines cellules parenchymateuses filles, après avoir subi une ou deux divisions orientées, se cloisonnent en tous sens pour donner naissance à un îlot criblé inclus.

Au fur et à mesure que la plante grandit, l'hypocotyle et la partie supérieure de la racine constituent progressivement un tubercule en raison du du développement considérable du parenchyme vasculaire d'ailleurs très riche en amidon. De nouveaux cordons criblés inclus se forment constamment en direction centrifuge et se localisent de préférence à la face interne des nouveaux îlots vasculaires au voisinage desquels les cellules de parenchyme ont une activité mitotique bien moindre que précédemment. La formation des tubes criblés de phloème inclus, par différenciation indirecte des cellules de parenchyme vasculaire (*fig.* E, F et G), s'effectue, dans la racine, toujours avec un léger retard sur les vaisseaux mais à peu de distance du cambium : certains îlots n'en sont séparés que par six à huit assises de cellules seulement. Dans l'hypocotyle, leur différenciation est généralement plus tardive.

Ainsi le phloème interxylémien du *Saracha Jaltomata* Schlecht s'oppose complètement au type *Strychnos* et diffère sensiblement du type *Thunbergia* où il s'agit d'un phloème centrifuge mais produit directement par le bord interne du cambium. Bien que nettement plus précoce, il rappelle cependant par son mode de formation, le phloème inclus de *Raphanus sativus* L. décrit par Duchaigne et Fredon ([2]) et où ces auteurs ont également dégagé l'influence de la proximité des îlots vasculaires sur l'histogenèse de ce tissu.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) G. Chauveaud, *La constitution des plantes vasculaires révélée par leur ontogénie*, Paris, 1921, 155 pages.

([2]) A. Duchaigne et J.-J. Fredon, 86e *Congrès des Sociétés savantes*, 1961, p. 551.

([3]) C. R. Metcalfe et L. Chalk, *Anatomy of the Dicotyledons*, Oxford, 2, 1950, p. 965.

([4]) V. Paroli, *Annali di Botanica*, 25, 1956, p. 287.

([5]) J. Telle et R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 601.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Collège Scientifique Universitaire, Limoges.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement des partenaires et répartition des éléments chimiques dans les greffes de tomates*. Note (*) de Mlle **Danielle Scheidecker**, Mmes **Madeleine Bouloux-Hardy**, **Huguette Guénin** et M. **Guy Billard**, présentée par M. Raoul Combes.

Trois mois après le greffage de deux espèces de *Lycopersicum* aucune modification morphologique n'a été observée chez les partenaires. Dans les autogreffes, la teneur en eau et la composition élémentaire des greffons étaient peu différentes de celle des sujets. Dans les hétérogreffes, les différences étaient plus importantes.

Des autogreffes et des hétérogreffes ont été faites à partir de deux espèces très différentes de *Lycopersicum*, *Lyc. racemigerum* Lange, la Tomate « Groseille rouge », et *Lyc. esculentum*, var. hort. « *Mikado écarlate* », dans le but d'étudier le comportement des partenaires, en particulier leur composition élémentaire.

Le rôle que peut éventuellement jouer le bourrelet de soudure dans la répartition des éléments chimiques à l'intérieur d'une greffe, peut permettre de préciser les données relatives à leur mobilité et à leurs voies de transport. La pauvreté relative en calcium de certains fruits, greffons, et plantes parasites, la localisation des symptômes de carence en cet élément chez les plantes en général suggèrent que son transport peut être plus difficile que celui d'autres éléments.

Dans les expériences décrites ici, les greffons, âgés au moment du greffage d'une quinzaine de jours (à partir du semis), avaient deux feuilles visibles (en plus des feuilles cotylédonaires); les sujets, âgés de 9 à 11 semaines, étaient au stade de début de floraison. Les greffons ont été entés en fente au sommet de la tige principale, décapitée, du porte-greffe. La tige principale du greffon n'a pas été pincée; seules les pousses axillaires ont été supprimées. Une seule pousse a été conservée chez le sujet; pincée d'abord pour être maintenue en dessous du greffon, elle a été ensuite laissée à sa croissance normale.

Quatre à six semaines après le greffage, lors de la mise en pleine terre, la proportion des greffes réussies variait de 10 à 27 % selon les séries.

Les plantes ont été récoltées trois mois environ après le greffage avant la mâturité des premiers fruits.

Une partie des plantes a malheureusement été contaminée par des virus. Les greffes les plus touchées ont été supprimées, mais toutes les plantes atteintes n'ont pu être éliminées.

Le greffage n'a provoqué aucune modification de la morphologie normale des organes végétatifs ou des fruits (qui ont pu être examinés verts) chez le greffon.

Le tableau rassemble les résultats relatifs à la teneur en eau et à la composition élémentaire des feuilles et des tiges des greffons et des pousses témoins laissées aux sujets. Les teneurs en éléments sont exprimées en grammes pour cent de matière sèche.

Greffe.	Nombre de plantes analysées.		Organe.	Poids (g) mat. fraîche une plante.	Poids (g) mat. sèche une plante.	Eau (%).	N.	P.	S.	K.	Ca.	Mg.
Groseille sur Groseille	11	Greffon G	Feuilles	66	9,9	85	4,09	0,33	0,73	2,80	7,20	0,72
			Tiges	29	3,8	86,9	2,88	0,30	0,27	4,10	3,87	0,40
		Porte-greffe G	Feuilles	40	6,5	83,8	4,43	0,36	0,70	2,87	6,60	0,69
			Tiges	20	2,4	87,8	2,99	0,31	0,29	4,25	4,28	0,45
Groseille sur Mikado	10	Greffon G	Feuilles	27	3,8	85,9	4,07	0,33	1,36	3,09	7,20	0,78
			Tiges	24	2,9	88	2,51	0,28	0,34	6,26	4,15	0,44
		Porte-greffe M	Feuilles	104	12,1	88,4	4,47	0,42	1,19	3,69	6,50	0,67
			Tiges	39	4,3	88,9	2,87	0,41	0,33	6,28	3,27	0,49
Mikado sur Mikado	18	Greffon M	Feuilles	122	14	88,5	4,50	0,40	1,14	3,04	7,10	0,77
			Tiges	46	5,2	88,6	2,71	0,31	0,31	6,25	2,93	0,50
		Porte-greffe M	Feuilles	97	11,4	88,3	4,46	0,43	1,13	3,23	6,60	0,73
			Tiges	38	4	89,5	2,85	0,39	0,33	6,41	3,42	0,57
Mikado sur Groseille	8	Greffon M	Feuilles	137	15,3	86,8	4,16	0,43	0,86	3,46	7	0,65
			Tiges	58	7,1	87,7	3,29	0,39	0,30	4,70	2,68	0,39
		Porte-greffe G	Feuilles	47	7,4	84,2	4,24	0,36	0,90	2,92	6,90	0,65
			Tiges	21	2,6	87,7	2,96	0,32	0,30	4,48	4,37	0,42

G, Groseille; M, Mikado.

Dans les autogreffes, la croissance pondérale du greffon est un peu plus importante que celle de la pousse-témoin (du fait de la taille en début de végétation). Dans les hétérogreffes, l'écart est plus grand et change de sens suivant la combinaison réalisée, du fait des différences spécifiques d'une part, et d'une mauvaise croissance de « Groseille » sur « Mikado », d'autre part,

Les teneurs en eau des greffons et des sujets sont peu différentes. La Tomate « Mikado » est légèrement plus riche en eau que la Tomate « Groseille ». Les greffons entés sur « Mikado » tendent à s'enrichir en eau par rapport aux greffons comparables entés sur « Groseille ».

Le rôle du bourrelet dans la circulation des éléments peut être étudié dans de bonnes conditions chez les autogreffes. Dans ce cas, les différences de teneurs entre les tissus du greffon et ceux du sujet sont faibles. Les feuilles et les tiges du porte-greffe sont légèrement plus riches en azote, en phosphore et en potassium (sauf en un cas, ces différences n'atteignent pas 10 %). Il n'y a pas de différence sensible pour le soufre. Les tiges des greffons sont plus pauvres en calcium que celles des témoins (écarts de 10 et 15 %), et les feuilles un peu plus riches (écarts de 9 et 7 %). Il en est de même pour pour le magnésium. Si l'on considère l'ensemble des tissus—tiges et feuilles réunies—c'est le greffon qui est plus riche en calcium que le porte-greffe. Si l'on calcule la proportion des différents éléments à l'intérieur des sommes

équivalentaires, des anions d'une part, des cations d'autre part, on voit que les équilibres que traduisent ces chiffres sont identiques ou peu différents chez les greffons et les sujets. La variation du rapport équivalentaire K/(Ca + Mg), qui exprime d'une autre façon les observations énoncées plus haut, est la plus sensible pour les tiges des greffons « Mikado ».

Les différences de compositions élémentaire entre greffon et sujet sont plus grandes dans le cas des hétérogreffes. Pour les interpréter, il faut tenir compte à la fois des différences spécifiques et du rôle du bourrelet. Les écarts peuvent changer de sens suivant la combinaison réalisée. Pour aucun élément, on n'observe une teneur systématiquement plus élevée chez le porte-greffe. Le rapport équivalentaire K/(Ca + Mg) est nettement plus élevé chez « Mikado », tout au moins dans les tiges (0,80 environ chez « Mikado »; 0,45 environ chez « Groseille »). Ce rapport tend à s'élever chez « Groseille » quand elle est entée sur « Mikado » (0,66).

On peut dire que chez la Tomate, trois mois environ après le greffage, le bourrelet cicatriciel ne constitue pas un obstacle à la circulation de l'eau et des éléments, en particulier du calcium.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Bukovac et coll. (1), obtenus sur tomate au cours d'expériences utilisant des éléments marqués. Chez d'autres espèces, la zône de soudure peut être un obstacle pour les éléments [Bukovac (2)]. Elle le serait en particulier pour le calcium chez de jeunes greffes de Cotonnier [J. L. A. Homes (3)]. On peut penser que dans ce dernier cas le rétablissement des connections vasculaires n'était pas encore complet.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) M. J. Bukovac, H. B. Tukey et S. H. Wittwer, *C. R. Trav. Col. Int. Greffe*, Rennes, 1957, p. 115.

(2) M. J. Bukovac, *Disert. Abstr.*, U. S. A., 18, n° 1, 1958, p. 15.

(3) J. L. A. Homes, *Ann. Phys. vég.*, Univ. Bruxelles, 4, n° 1, 1959, p. 1.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Eau contenue dans* Coleus blumei *Benth.* « *Golden Bedder* » *placé dans différents milieux.* Note de M. **Aloys Duperrex**, présentée par M. Raoul Combes.

Les plantes de *Coleus blumei* cultivées dans des sols acides ou alcalins, secs ou saturés d'eau, avec ou sans adjonction de sels nutritifs, contiennent une proportion d'eau qui est à peu près toujours la même.

La détermination de la quantité d'eau contenue dans les tissus végétaux a fait l'objet d'un grand nombre de recherches. Les tables de Chatfield et Adams (1940), les travaux détaillés de Gane (1941), Enderle (1951) et Kramer (1955) procurent, notamment, des indications sur la teneur en eau de beaucoup de plantes, de graines et de tissus, à différents moments du jour, de la saison ou de l'état de la plante. En revanche, on est moins bien renseigné quant à l'état hydrique d'une même plante placée dans des conditions de cultures très différentes.

Au cours de recherches sur le point de flétrissement avec *Coleus blumei* Benth. « Golden Bedder » (1) comme plante-test, nous avons été amené à mesurer les quantités d'eau et de matières minérales contenues dans nos plantes expérimentales.

Plan et résultats des essais. — Les boutures enracinées de *C. blumei*, avec deux étages de feuilles ont été empotées dans des sols variés dont le pH oscille entre 4 et 8 et dont la teneur en calcaire est très différente. Ces caractéristiques sont confrontées dans le tableau suivant :

Terres.	Calcaire %.	pH.
1. *Mélange horticole* constitué par moitié en volume de terre arable et de tourbe de Hollande, le tout additionné de 5 % de sable de gravière	18,4	7,6
2. *Limon* d'alluvion sans trace de matière organique	16,8	8,1
3. *Terre franche* argilo-siliceuse, brun jaune	13,1	7,6
4. *Terreau de feuilles* à demi-décomposées, riche en éléments organiques grossiers	5,6	7,1
5. *Tourbe de Hollande* très fibreuse	0	4,0

Les plantes, cultivées dans ces sols à une température de $19 \pm 3^{\circ}C$, ont été soumises à deux régimes hydriques. Pour obtenir le premier, nous nous sommes arrangé pour que les terres soient toujours maintenues aux environs du point de rétention totale de l'eau. Les plantes ont été empotées dans des pots en terre poreuse et placées sur un treillis. Elles ont été arrosées copieusement par aspersion quatre fois par jour : à 8, 12, 14 et 18 h (*fig.* 1). Sous ce régime hydrique, les plantes se sont trouvées pendant toute la culture dans une terre saturée d'eau. Il n'y a jamais eu d'inondation puisque toute l'eau en excès s'en allait par drainage, laissant ainsi pénétrer l'air dans les espaces lacunaires du sol correspondant à la macro-

porosité. Dans toutes nos terres (fines comme le limon, compactes comme la terre franche ou spongieuses comme la tourbe) il ne s'est manifesté aucun symptôme d'asphyxie.

Pour créer le second régime, nous avons toujours attendu que les terres soient partiellement desséchées et que le premier point de flétrissement (début de l'affaissement de la paire inférieure de feuilles) se produise avant de donner de l'eau aux plantes (*fig.* 2). Dans ce cas, l'arrosage était juste suffisant pour rétablir la turgescence.

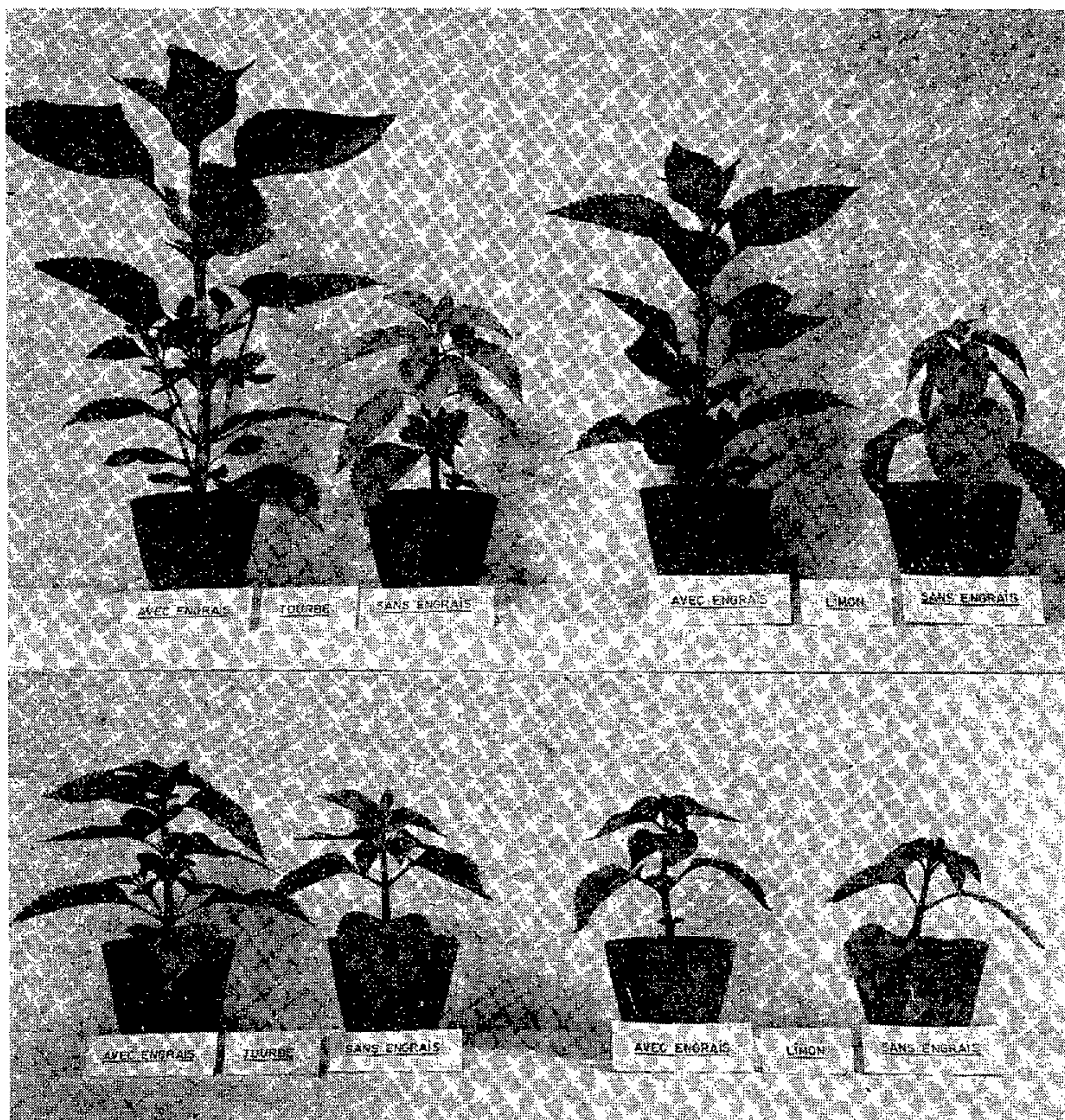


Fig. 1 (*en haut*) : Plantes arrosées copieusement quatre fois par jour.
Fig. 2 (*en bas*) : Plantes arrosées très modérément au début de chaque premier point de flétrissement.

Les *C. blumei* de ces deux essais ont été divisés en deux lots : les uns arrosés avec de l'eau, les autres avec une solution nutritive à 0,5 g de sels (N.P.K.Mg, Mn, Cu, Zn, B) par litre d'eau.

Teneur en eau des C. blumei. — Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans les plantes, les *Coleus* ont été coupés au ras du sol et la tige immergée dans l'eau sur 5 cm, pendant une nuit, afin d'obtenir un poids frais comparable; les plantes sont pesées, puis séchées à 105° pendant 24 h

et pesées de nouveau. La matière sèche a été incinérée à 500° pour avoir le poids des matières minérales.

Les chiffres ci-dessous donnent le pourcentage moyen en eau et en cendres (matières minérales) des plantes fraîches.

	Avec engrais.		Sans engrais.	
Terre.	Eau.	Cendres.	Eau.	Cendres.
a. Cultivées à la rétention totale.				
Mélange horticole	95,06	1,04	93,35	0,89
Limon	94,15	0,93	92,52	1,00
Terre franche	94,92	0,99	94,04	1,00
Terreau de feuilles	95,05	1,01	93,53	0,90
Tourbe de Hollande	95,02	1,09	93,45	0,93
b. Cultivées près du point de flétrissement.				
Mélange horticole	92,52	1,02	93,63	1,04
Limon	90,49	0,90	93,88	0,79
Terre franche	92,73	0,98	93,73	1,07
Terreau de feuilles	92,83	1,10	92,82	0,97
Tourbe de Hollande	93,28	1,00	93,39	0,83

La conclusion qui se dégage de ces nombres est que nos plantes modifient très peu leur pourcentage en eau. Cela est d'autant plus intéressant que l'aspect des plantes est profondément différent selon qu'elles ont reçu beaucoup ou très peu d'eau. Des plantes vigoureuses ou grêles, étiolées ou trapues, vert foncé ou chlorotiques contiennent à peu près la même proportion d'eau, qu'elles aient reçu des éléments nutritifs ou non, qu'elles soient cultivées dans un sol compact ou aéré, calcaire ou non, acide ou alcalin. Tout se passe comme si les conditions de culture demeuraient sans effet sur l'état hydrique de la plante, tout en provoquant de considérables différences morphologiques.

(1) A. DUPERREX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1481.

GÉNÉTIQUE. — *Modifications des caractères à la suite de greffes inter-variétales chez le* Solanum melongena. Note (*) de M. **Maurice Stroun**, transmise par M. Louis Emberger.

Dans les conditions expérimentales décrites, des modifications dirigées des caractères ont été obtenues à la suite de greffes inter-variétales chez le *Solanum melongena*.

La transmission de caractères par la voie de la greffe est le problème que nous étudions chez le *Solanum melongena*, à la suite de différents auteurs (L. Daniel, T. Den-Min et T. Iou-Chen, K. Hazama, Y. Sinoto, I. E. Glouchtchenko).

Ce travail a été commencé en 1957.

Nous avons utilisé trois variétés d'aubergine, dont la pureté génétique a été contrôlée dans notre Institut pendant six générations.

La variété « Violette hâtive » a servi dans toutes les expériences de plante-mentor, c'est-à-dire de sujet devant influencer l'autre partenaire de la greffe. Elle est caractérisée par un fruit allongé de couleur violette, des fleurs de couleur violet sombre, des pédicelles violacés, des étamines à côtes brunes, une tige violette.

Les variétés « Blanche longue » et « Blanche ronde » sont les sujets-pupilles auxquels nous avons cherché à transmettre les caractères de la variété mentor. Elles se caractérisent par un fruit allongé (« Blanche longue ») ou rond (« Blanche ronde ») de couleur blanche, des pédicelles verts, des fleurs violet clair, des étamines à côtes jaunes, une tige verte.

L'expérience peut faire appel à deux procédés : 1° pupille-épibiote/mentor-hypobiote, ou 2° mentor-épibiote/pupille-hypobiote. Les conditions sont les suivantes : pour la plante pupille, effeuillage complet tout au cours du développement et âge moins avancé que celui de la plante-mentor. Pour la plante-mentor : présence du feuillage et absence des boutons floraux qui sont coupés dès leur apparition.

Les témoins sont représentés par des homogreffes « Blanche longue »/« Blanche longue » et « Blanche ronde »/« Blanche ronde », dont les symbiotes sont traités comme les hétérogreffes.

Les semences récoltées *dans* les fruits autofécondés des sujets-pupilles de la première « génération » de greffe (G_1) fourniront les plantules-pupilles utilisées lors de la deuxième « génération » de greffe (G_2) et ainsi de suite.

Résultats. — *Première série :* « Blanche longue »/« Violette hâtive ». — Après deux générations de greffe, aucune modification de la variété « Blanche longue » n'a été constatée, et l'expérience a été interrompue faute de place.

Deuxième série : « Blanche ronde »/« Violette hâtive ». — L'influence du mentor sur la variété pupille « Blanche ronde » n'est apparue qu'à la

troisième génération de greffe. Sur 24 symbiotes porteurs de fruits, 9 ont présenté diverses modifications, absentes chez les 17 témoins homogreffés (« Blanche ronde »/« Blanche ronde » : fruit rond blanc, pédicelles verts, fleurs violet clair, étamines à côtes jaunes, tige verte) et différentes de celles exprimées chez la F_1 du croisement sexuel (« Blanche ronde » ♀ × « Violette hâtive » ♂ : fruit oblong violet, pédicelles violacés, fleurs violet sombre, étamines à côtes brunes, tige violacée).

Plante A et B : Fruit rond blanc, pédicelles violacés, fleurs violet sombre, étamines à côtes jaunes, tige violacée.

Plante C : Fruit allongé mauve, pédicelles rouge-violet, fleurs violet sombre, tige violacée.

Plante D : Fruit ovale blanc panaché de plages pointillées violettes, pédicelles violacés, fleurs violet sombre, étamines à côtes jaunes, tige violacée.

Plantes E, F, G, H, I : Fruits de formes ovale (E), oblongue (F, G), allongée (H, I) de couleur violette, pédicelles violacés, fleurs violet sombre, étamines à côtes brunes, tige violacée.

La descendance sexuelle (F_1) des quatre types de plantes modifiées a été examinée. Les graines récoltées en G_3 sont semées et se développent sans être greffées avec la variété mentor.

Les disjonctions observées sont souvent différentes de celles résultant du croisement sexuel en F_2 (« Blanche ronde » ♀ × « Violette hâtive » ♂ F_2 : fruits de formes ronde, ovale, oblongue ou allongée, couleurs des fruits blanche, verdâtre ou violette, pédicelles verts ou violets, fleurs violet clair ou sombre, étamines à côtes jaunes ou brunes — dans le cas des fruits violets — tiges verte ou violacée).

Les sujets F_1 de la plante B (G_3) présentent des pédicelles violacés, des fleurs violet sombre, une tige plus ou moins violacée. Les fruits ne sont pas modifiés.

Les sujets F_1 de la plante C (G_3) présentent une forte disjonction, aussi bien dans la couleur des fruits et des plantes que dans la forme des fruits. La disjonction se différencie de celle de la F_2 sexuelle par l'absence de fruits à teinte violette, la présence de fruits mauves ou rouge-violet, l'absence d'étamines à côtes brunes, la présence de pédicelles et de tiges rouge-violet. Les fruits sont ronds, ovales, oblongs ou allongés.

Les sujets F_1 de la plante D (G_3) présentent une nette disjonction du point de vue de la forme des fruits (rond, ovale, oblong, allongé). Par contre, la couleur des fruits, d'abord verdâtre, puis blanchâtre, est la même chez toutes les plantes. Les étamines sont toujours à côtes jaunes.

La F_1 de la plante F (G_3) présente une disjonction qui s'apparente à celle observée en F_2 chez l'hybride sexuel.

Ces résultats semblent indiquer : *a.* qu'il est possible, pour certains couples de génomes tout au moins, d'influencer par la greffe les caractères héréditaires d'une variété fixée; *b.* que les modifications enregistrées sont

souvent différentes de celles observées à la suite d'un croisement sexuel, en ce sens qu'elles montrent : une disjonction en F_1, la transmission d'une partie seulement des caractères et l'apparition de nouveaux caractères; *c.* que les modifications enregistrées sont dirigées; en effet, les caractères introduits dans la variété influencée tendent vers la variété mentor.

(*) Séance du 25 juin 1962.

(*Institut de Botanique générale, Université de Genève.*)

ZOOLOGIE. — *Phénomènes d'exuviation chez une Coccidie* : Eucoccidium durchoni *Vivier, parasite de* Nereis diversicolor *O. F. M.* Note (*) de Mlle **Éliane Henneré** et M. **Émile Vivier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un phénomène qui apparaît comme une exuviation est signalé, pour la première fois semble-t-il, dans le groupe des Coccidies. Les gamontes qui proviennent d'une évolution normale des formes végétatives se dégagent de leur ancienne enveloppe et apparaissent, identiques, avec une nouvelle. Ce processus permet sans nul doute, d'une part, la libération des gamètes mâles, d'autre part, la fécondation du gamète femelle; de plus, le liquide exsudé au cours de cette opération chez le gamonte femelle semble avoir la valeur d'une substance sexuelle provoquant un chimiotactisme positif de la part des gamètes males.

L'Annélide Polychète *Nereis diversicolor* O. F. M. héberge parfois dans son cœlome une Coccidie : *Eucoccidium durchoni*, dont le cycle a été récemment établi (¹) : cette Coccidie est remarquable par sa croissance extracellulaire et par l'absence apparente de schizogonie dans son cycle, ce qui la rapproche de l'espèce *Eucoccidium dinophili* décrite par Grell (²). Mais, de plus, sa gamétogenèse est marquée par un phénomène particulier que nous avons appelé provisoirement « exuviation ».

Ce phénomène affecte les gamontes des deux sexes proches de leur maturité sexuelle.

La gamétogenèse mâle s'effectue de façon classique : il y a perlage de gamètes biflagellés à la périphérie d'une masse cytoplasmique centrale.

L'exuviation (*fig.* 1) survient lorsque les futurs gamètes mâles ont commencé à faire saillie sur le reliquat cytoplasmique, et elle précède ou suit de quelques heures l'apparition des flagelles : en quelques minutes, le gamonte mâle se débarrasse d'une enveloppe externe ou « exuvie » qu'il abandonne dans le milieu; cette exuvie se montre composée d'au moins deux membranes :

— une membrane externe épaisse et rigide;

— une membrane interne mince et fragile, plus ou moins accolée à la première.

Le gamonte mâle ainsi dépouillé possède toujours une paroi propre.

L'exuviation atteint de même le gamonte femelle au terme de son évolution; le gamonte reste uninucléé et équivaut alors à un unique gamète femelle.

Le cytoplasme du gamonte femelle se décolle très légèrement de la paroi (*fig.* 2) et cette rétraction est probablement provoquée par le rejet d'un liquide par la masse cytoplasmique.

Puis la paroi se déchire et le gamonte sort de son exuvie (*fig.* 3). La rupture de la membrane se fait en un point quelconque : elle est terminale ou latérale. Selon les dimensions et l'emplacement de l'ouverture, l'exuviation est plus ou moins aisée et dure plus ou moins de temps. Le cas le plus favo-

rable est celui d'une déchirure terminale large : alors le gamonte sort très facilement de son exuvie par un souple mouvement de glissement, en quelques secondes; mais il arrive parfois que le gamonte reste étranglé pendant plusieurs heures par une exuvie à ouverture étroite.

L'exuvie du gamonte femelle est elle aussi constituée d'au moins deux membranes emboîtées dont la plus externe est la plus épaisse.

Ces phénomènes ont pu être observés sur le vivant grâce au procédé de la chambre humide; mais ils se produisent également dans les conditions naturelles du développement, c'est-à-dire au sein du liquide cœlomique de l'hôte, ainsi qu'en témoigne le fait qu'il est possible de surprendre des

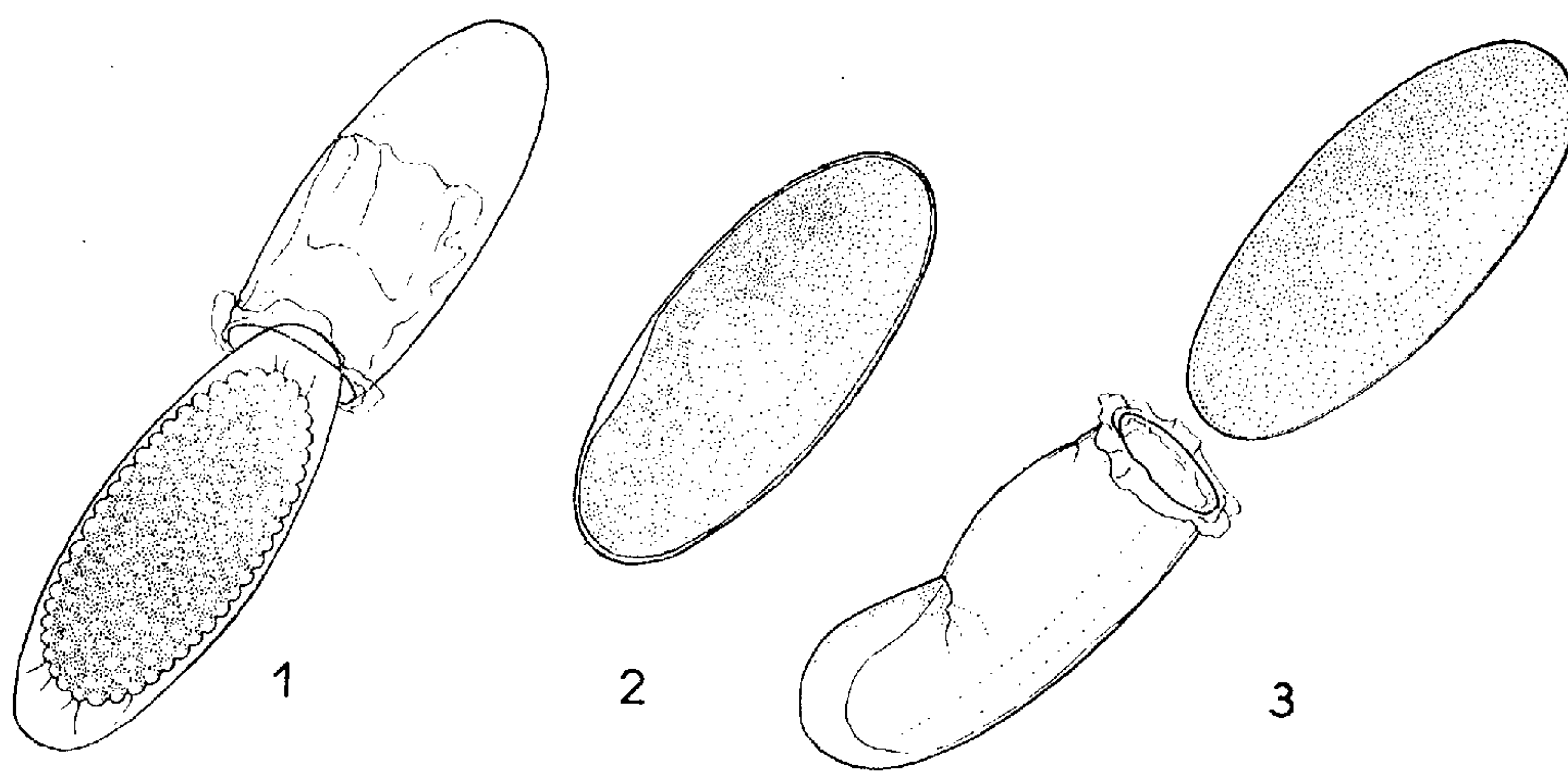


Fig. 1. — Exuviation du gamonte mâle.
Dans l'exuvie, on note la présence des deux membranes, dont l'interne, souple, a partiellement été entraînée par le mouvement du gamonte.

Fig. 2. — Préliminaires à l'exuviation chez un gamonte femelle : décollement de la membrane interne et début de rétraction du gamonte.

Fig. 3. — Exuviation terminée du gamonte femelle.
L'ancienne enveloppe, vide, se montre aussi formée de deux membranes.

gamontes en exuviation dans le produit de ponctions fraîches de liquide cœlomique, et que parfois une seule goutte de ce liquide contient plusieurs dizaines d'exuvies vides. Lorsque le parasite a dépassé ce stade de son développement les exuvies disparaissent du liquide cœlomique où probablement elles se dissolvent.

Il est certain que, lors de ces processus, les gamontes effectuent des mouvements propres; d'ailleurs ils sont quelquefois encore agités de soubresauts quelque temps après leur exuviation.

Ce phénomène n'est pas suivi d'une augmentation de taille et ne semble pas lié à la croissance. De plus, il ne se produit qu'une fois dans la vie d'un individu, lorsque celui-ci est proche de sa maturité sexuelle; il est indiscutablement lié à la sexualité de la Coccidie.

Dans le cas du gamonte mâle, le rejet d'une membrane épaisse rend plus aisée la libération ultérieure des gamètes mâles; dans le cas du gamonte femelle, il facilite sans nul doute la fécondation.

Seuls les gamontes femelles ayant effectué leur exuviation sont fécondables; de ce fait, il est possible de faire une distinction entre le gamonte et le gamète. En effet, les gamètes mâles ne sont aucunement attirés par les gamontes femelles non exuviés alors qu'ils se posent en grand nombre sur les gamètes femelles débarrassés de leur enveloppe externe, et même encore sur des individus déjà fécondés. Ces remarques amènent à penser que peut-être existe sur le gamète femelle exuvié une substance attractive pour les gamètes mâles, qui fait défaut sur le gamonte femelle.

D'autre part, il arrive fréquemment que des gamètes mâles pénètrent assez nombreux dans certaines exuvies vides. Il est possible qu'à l'intérieur de ces exuvies, peut-être d'origine femelle, adhère encore la même substance qui revêt les gamètes femelles qui en sont sortis; cette substance serait peut-être tout simplement le liquide rejeté par la masse cytoplasmique du gamonte femelle lors de la légère rétraction qui précède l'exuviation.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) E. VIVIER, Communication au 1er *Congr. Intern. de Protoz.*, Prague, 1961.

(2) K. G. GRELL, *Archiv. f. Protistenk.*, 99, 1953, p. 156-186.

(*Institut de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille, Service de Protistologie.*)

ANATOMIE. — *Sur l'architecture vasculaire de la lame terminale chez les Oiseaux.* Note (*) de MM. **Henri Duvernoy** et **Jean-Georges Koritké** présentée par M. Robert Courrier.

La lame terminale, tendue du chiasma optique à la commissure blanche antérieure, ferme en avant la cavité du troisième ventricule cérébral. Chez les Mammifères, cette étroite lame de substance blanche présente, au niveau de sa partie basse ou suprachiasmatique, une vascularisation bien spéciale étudiée par G. B. Wislocki et E. H. Leduc (1952) ([1]), H. Hofer (1958) ([2]), H. Mergner (1959) ([3]), A. A. Teixera-Pinto (1960) ([4]) et H. Duvernoy et J. G. Koritké (1961) ([5]) :

La trame capillaire particulièrement dense est constituée d'un réseau capillaire superficiel tapissant la lame terminale, d'où naissent des anses capillaires de volumineux calibre qui pénètrent dans le tissu nerveux sans cependant atteindre l'ependyme ventriculaire; il est à noter, qu'au cours de leur trajet, ces anses capillaires entrent en rapport avec un petit faisceau nerveux dont les connexions ne sont pas encore précisées (J. G. Koritké et H. Duvernoy, 1962 ([6]). D'autres capillaires plus fins naissent également du réseau superficiel, traversent la lame terminale sur toute son épaisseur et se résolvent en un réseau sous-épendymaire. Ainsi cette formation, appelée organe vasculaire de la lame terminale par H. Hofer, présente une certaine analogie avec l'architecture vasculaire de l'éminence médiane de la neurohypophyse.

Nous avons recherché si une telle disposition pouvait être retrouvée chez les Oiseaux. Cette étude a été entreprise chez le Pigeon, le Canard, la Poule, la Pie, le Hibou, la Buse et le Corbeau, par injection du système vasculaire à l'aide d'une solution d'encre de chine. La vascularisation de la lame terminale du Pigeon sera prise pour type de description; chez cette espèce, comme le montre la première figure, la lame terminale est fortement oblique en haut et en arrière; sur ce cliché, il apparaît que cette lame nerveuse est occupée sur toute son étendue, par un système vasculaire fort dense, plus développé encore que chez les Mammifères, puisqu'il atteint en haut la commissure blanche antérieure et même qu'il la déborde (*fig.* 1, 4). Il est possible de décrire à ce système quatre étages : l'inférieur (*fig.* 1, 1) est formé d'un réseau superficiel, tapissant la partie basse de la lame terminale fortement développée dans le sens transversal et qui limite en avant et sur les côtés un volumineux récessus optique. Dans l'étage moyen (*fig.* 1, 2), l'organe vasculaire a son maximum de développement et prend la forme d'une lame vasculaire disposée sagittalement; ce changement d'orientation est dû au fait que la lame terminale contrairement à ce qui existe à sa base, est à ce niveau très étroite, la cavité

ventriculaire étant réduite à une simple fente. On peut décrire ensuite un étage sous-commissural (*fig.* 1, 3) où le réseau vasculaire diminue d'importance mais est doublé d'un réseau capillaire sous-épendymaire et enfin un étage pré- et sus-commissural, ce dernier étant fort développé chez certaines espèces telle la Poule. Il est à noter qu'au pôle supérieur

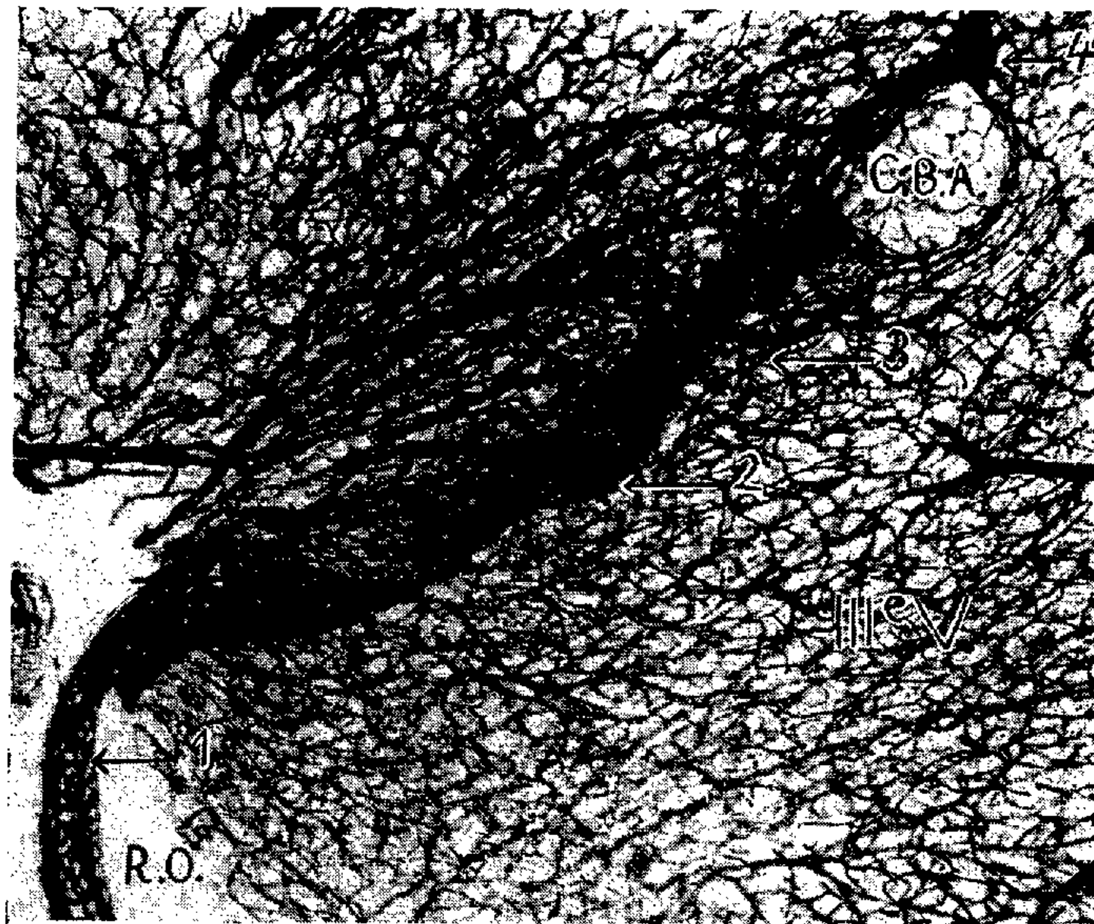


Fig. 1. — Coupe sagittale médiane de la lame terminale du Pigeon.
IIIe V : troisième ventricule dont une paroi latérale est intéressée par la coupe épaisse; R. O. : recessus optique; C. B. A. : commissure blanche antérieure.
1, 2, 3, 4, les différents étages de la lame terminale décrits dans le texte.



Fig. 2. — Coupe sagittale médiane de la partie moyenne de la lame terminale du Canard.
IIIe V : troisième ventricule; L. T. : Lame terminale.
1, réseau capillaire superficiel; 2, anses capillaires courtes;
3, anses capillaires longues; 4, réseau capillaire sous-épendymaire.

de ce système vasculaire (*fig.* 1, 4), il existe constamment une volumineuse veine qui semble le drainer vers les veines des plexus choroïdes alors que l'apport artériel semble être fourni par de petites artères nées dans la région préchiasmatique et atteignant l'organe à des niveaux variables. Cependant, la question de l'apport artériel et du drainage de cette formation ne peut être affirmée de façon indiscutable et fera l'objet de prochaines recherches.

Cette description de l'organe vasculaire de la lame terminale chez le Pigeon, correspond dans ses grandes lignes à ce que nous avons trouvé chez les autres oiseaux étudiés; dans certains cas le système vasculaire est plus développé encore : chez le Canard par exemple, où apparaissent plus nettement encore les analogies avec les mammifères : réseau capillaire superficiel (*fig.* 2, 1), anses capillaires bien développées, certaines longues (*fig.* 2, 3), d'autres courtes (*fig.* 2, 2) et enfin réseau capillaire sous-épendymaire (*fig.* 2, 4). Dans d'autres cas (chez la Pie par exemple), le système vasculaire est plus simple, dépourvu d'anses, et se réduit à un simple réseau capillaire tendu du chiasma optique à la commissure blanche antérieure.

En conclusion, la lame terminale des oiseaux étudiés est occupée par un système vasculaire particulier, rappelant en plus étendu et en plus dense encore ce qui existe chez les Mammifères; il est à noter qu'une telle disposition a été également retrouvée chez les Reptiles par M. Murakami et F. Ban (1958) (7).

Les caractères des vaisseaux de la lame terminale permettent de rattacher cette région au groupe des organes circumventriculaires, groupe qui comprend principalement : la neurohypophyse, l'organe subfornical, l'épiphyse, l'organe sous-commissural, l'area postrema et les plexus choroïdes. Le rôle joué par l'organe vasculaire de la lame terminale, comme d'ailleurs par la plupart des autres organes circumventriculaires, est encore inconnu.

(*) Séance du 9 juillet 1962.
(1) G. B. Wislocki et E. H. Leduc, *J. comp. Neur.*, 96, 1952, p. 371-414.
(2) H. Hofer, *Verh. Dt. Zool. Ges.*, Frankfurt a. M., 1958, p. 202-251.
(3) H. Mergner, *Zool. Jahrbucher*, Jena, 77, 1959, p. 290-355.
(4) A. A. Teixeira-Pinto, *Archives Portugaises des Sciences biologiques*, 13, 1960.
(5) H. Duvernoy et J. G. Koritké, *C. R. Ass. Anat.*, 112, 1961, p. 294-316.
(6) J. G. Koritké et H. Duvernoy, *C. R. Ass. Anat.*, Toulouse, avril 1962 (sous presse).
(7) M. Murakami et F. Ban, *Arch. Hist. Jap.*, 14, 1958, p. 11.

(*Laboratoire d'Anatomie de l'École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Besançon* et *Institut d'Anatomie normale de la Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

CYTOLOGIE. — *Sur l'existence des cellules basophiles chez* Lineus ruber. Note (*) de M[lle] **Marie Gontcharoff** et M. **Jacques Bierne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On met en évidence l'existence des nids de cellules basophiles riches en RNA, à la base du rhynchodeum et dans les angles d'insertion de la trompe sur le rhynchocœle. On rapproche l'existence de ces cellules de la structure diblastique des bourgeons de régénération de la trompe (*fig.* 1).

On sait que chez la plupart des Némertes étudiées, qu'il s'agisse des Némertes armées ou inermes et même lorsque le pouvoir de régénération céphalique est limité, la trompe régénère le plus souvent. Un blastème se forme à partir duquel l'organe entier est régénéré. L'origine des cellules du blastème, problème important pour toute étude de régénération, se pose également lorsqu'il s'agit de la régénération de la trompe, sachant surtout qu'il n'a pas été possible jusqu'à présent de mettre en évidence l'existence des « néoblastes » chez les Némertiens.

Les cellules basophiles que nous voudrions décrire sont très localisées, il n'a pas été possible de les mettre en évidence dans le parenchyme mais uniquement :

1° à la base du rhynchodeum sur 1/3 environ de sa longueur totale;

2° dans les angles d'insertion de la trompe et du rhynchocœle, elles occupent l'angle, descendant quelque peu sur la face interne du rhynchocœle (épithélium interne, on n'en trouve point sur l'épithélium externe) (*fig.* 1 et 2).

A la base du rhynchodeum on se trouve en présence d'une masse cellulaire compacte, pluristratifiée (*fig.* 3), dans les angles du rhynchocœle les cellules basophiles occupent l'extrémité supérieure de l'épithélium rhynchocœlien interne de chaque côté.

Les cellules basophiles sont assez faciles à mettre en évidence par les colorations de Mann-Dominici, azur A éosine B, vert de méthyle-pyronine.

Explication des figures.

Fig. 1. — Coupe longitudinale de la région céphalique. Emplacement des cellules basophiles; rd, base du rhynchodeum; rc. angle d'insertion, trompe rhynchocœle.

Fig. 2. — *Lineus ruber* emplacement des cellules basophiles.

Fig. 3. — Cellules basophiles du rhynchodeum, coupe longitudinale (noter la présence d'une mitose).

Fig. 4. — Cellules basophiles du rhynchodeum, coupe transversale.

Fig. 5. — Jeune blastème diblastique.

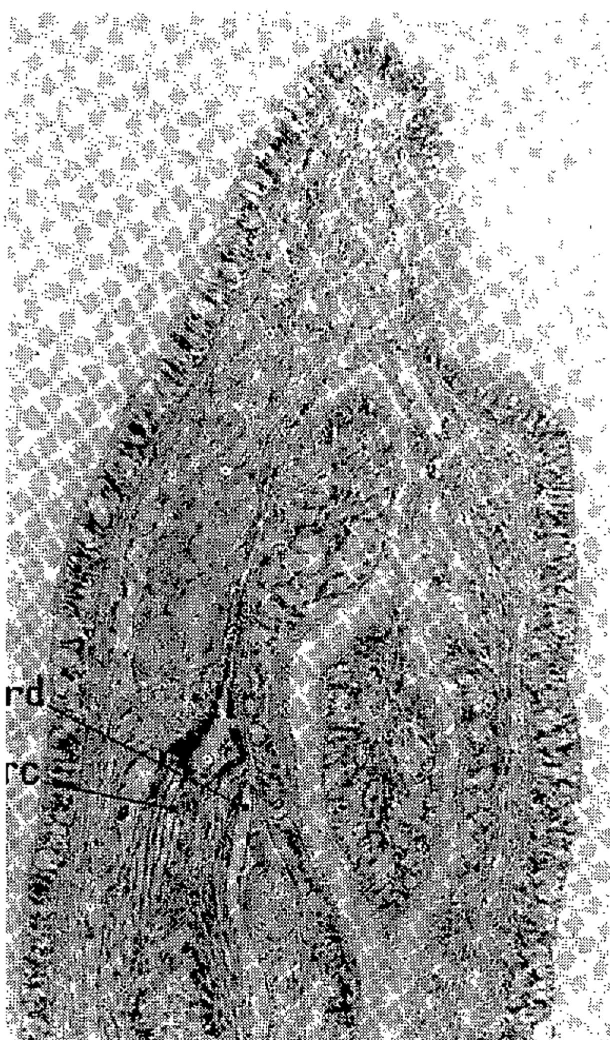


Fig. 1.

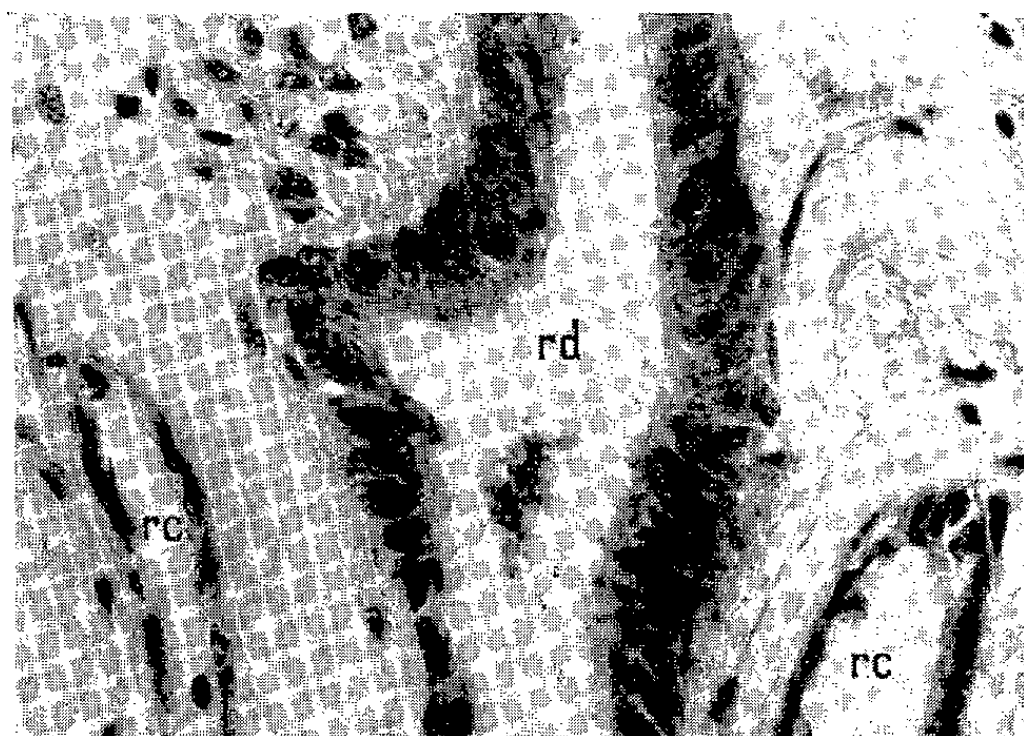


Fig. 2.

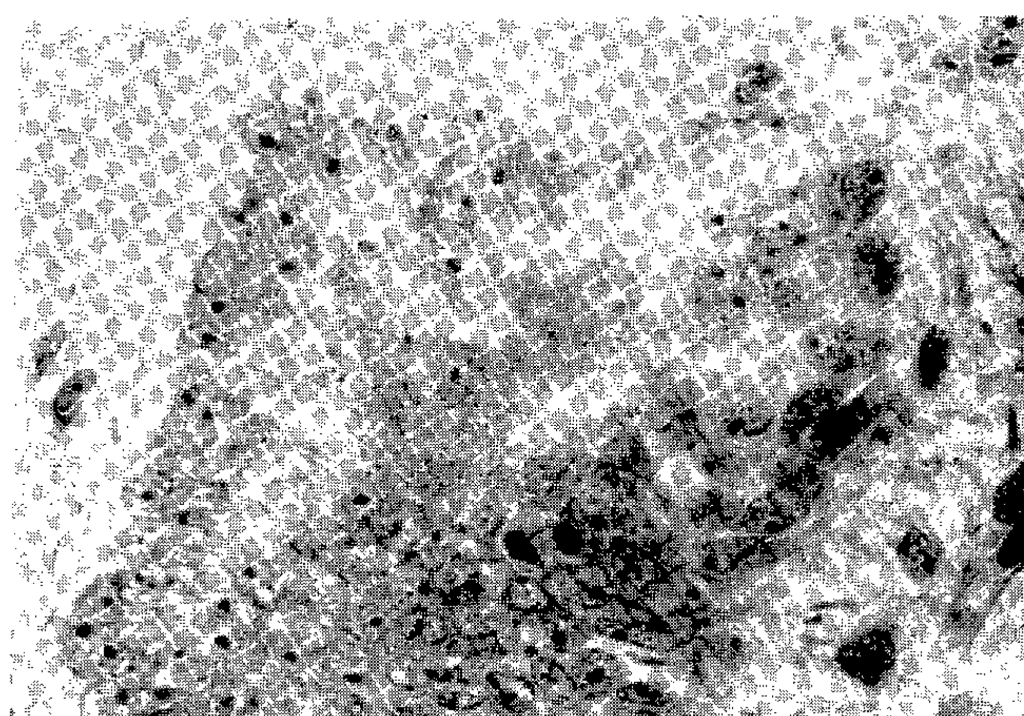


Fig. 3.



Fig. 5.

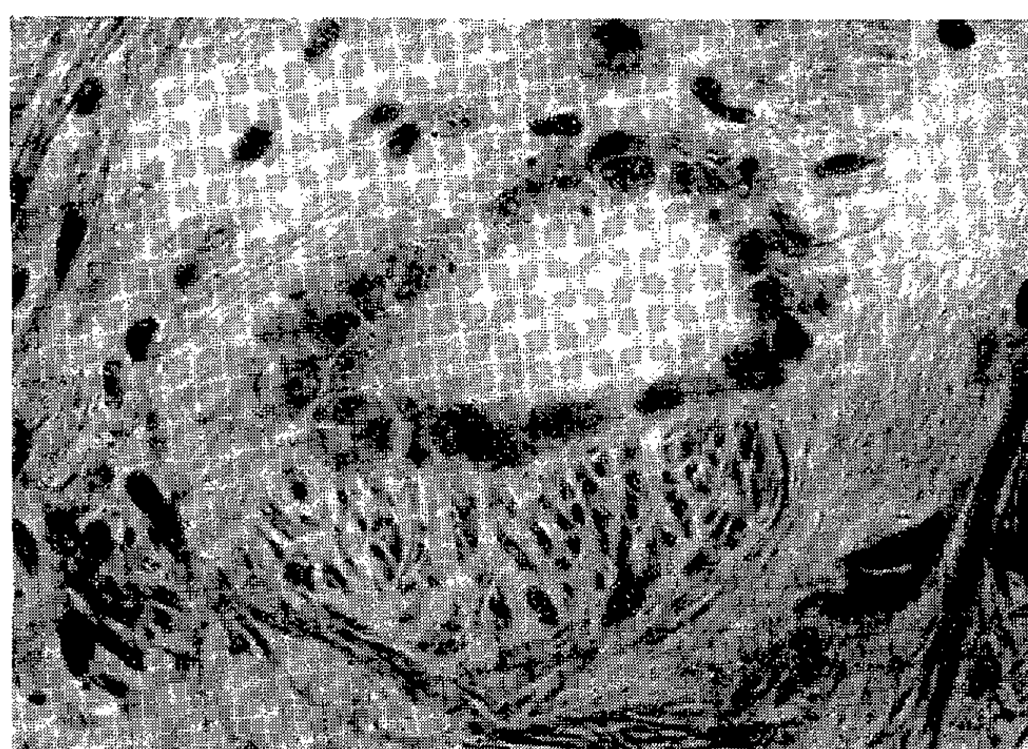


Fig. 4.

L'aspect des cellules est caractéristique, le noyau est gros, légèrement ovoïde et clair; le matériel chromatique Feulgen-positif est très dispersé, on aperçoit nettement un, souvent deux nucléoles (*fig.* 4). Les cellules sont pauvres en cytoplasme.

Le cytoplasme est nettement basophile (bleu de toluidine); l'épreuve de Brachet (ribonucléase, vert de méthyle-pyronine) permet d'attribuer cette basophilie à la richesse du cytoplasme en RNA; c'est essentiellement la pauvreté en cytoplasme et la basophilie cytoplasmique qui caractérisent ces cellules, bien plus que l'aspect du noyau et du nucléole. On y aperçoit assez souvent des mitoses (*fig.* 3).

Les cellules basophiles apparaissent très tôt au cours du développement post-embryonnaire de *Lineus ruber*, on peut les observer au stade II chez les larves encore contenues dans la ponte et au stade III, juste après l'éclosion. L'aspect des cellules et leur distribution spatiale sont les mêmes que chez l'adulte.

Notons que les cellules de ce type ont été aux mêmes emplacements observées chez *Amphiporus lactifloreus*.

Étant donné l'existence des cellules basophiles dans deux espèces fort éloignées de Némertes, espèces qui toutes deux régénèrent rapidement et complètement la trompe après ablation, étant donné la nature diblastique du bourgeon, dans les deux cas formé de cellules d'origine rhynchocœlienne et de cellules provenant du rhynchodeum [1] il est permis de supposer que le blastème se forme essentiellement aux dépens des cellules basophiles du rhynchodeum et du rhynchocœle (*fig.* 5). L'aspect des cellules du blastème le suggère fortement. En effet, le jeune blastème est formé de cellules basophiles légèrement plus volumineuses à gros noyau et nucléole très apparent, elles sont pauvres en cytoplasme.

Après extirpation totale de la trompe, les cellules basophiles sont pour ainsi dire « en place » pour former le bastème de régénération, massif cellulaire compact où les mitoses se font plus nombreuses. On distingue nettement les cellules d'origine rhynchocœlienne et les cellules provenant du rhynchodeum. La mise en culture des cellules basophiles est actuellement à l'étude ainsi que le rôle que pourraient jouer ses cellules lors de l'ablation partielle de la trompe.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) J. BIERNE, *Bull. Biol.*, 96, fasc. 3 (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Biologie générale.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Spermiation de la Grenouille* (Rana esculenta) *par stimulation électrique du noyau préoptique : mise en évidence d'un médiateur adrénergique.* Note de MM. **Jean-Jacques Befort** et **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier.

La stimulation électrique du N. P. O. de la Grenouille induit suivant la localisation haute ou basse de l'électrode une spermiation ou une augmentation de poids. La spermiation est bloquée par injection préalable de tartrate d'ergotamine.

Nous avons montré dans un travail antérieur (¹) que la stimulation électrique du noyau préoptique (N. P. O.) provoque :

1° une spermiation dans un délai de 3 à 4 h;

2° une augmentation du poids de l'animal par imbibition.

Ce double résultat pouvait être interprété de diverses manières, mais la technique assez grossière de ces premières expériences ne donnait aucune sécurité au sujet de la localisation précise de la stimulation. Aussi, nous sommes-nous attachés depuis plus d'un an à mettre au point un procédé stéréotaxique pour le cerveau de Grenouille, en adaptant à ce Batracien un appareillage primitivement conçu pour le Rat. La contention de la tête de la Grenouille réalisée, nous avons établi les cartes de coordonnées stéréotaxiques de la région préoptique et nous avons pratiqué des lésions et des stimulations avec des électrodes concentriques d'environ 400 μ de diamètre.

Les excitations sont faites avec des courants rectangulaires de 3 V, à la fréquence de 6 par seconde, chaque stimulation durant 10 ms. La durée totale de la stimulation du N. P. O. est de 30 à 40 mn. Après l'expérience le liquide du cloaque de l'animal est pipeté toutes les heures et l'on y recherche l'apparition des spermatozoïdes.

A la fin de l'expérience le cerveau est fixé dans du liquide de Bouin et l'emplacement exact de l'électrode vérifié histologiquement.

Résultats. — Nous avons pu dissocier le résultat complexe de nos premières expériences et montrer que la stimulation de la partie supérieure du N. P. O. (*pars magnocellularis*) entraîne la spermiation dans les délais habituels, mais sans augmentation de poids de l'animal; la stimulation de la région inférieure du N. P. O. (*pars parvocellularis*) entraîne au contraire l'augmentation de poids sans spermiation. La structure du N. P. O. est donc hétérogène et les fibres qui en émanent ont des destinations différentes, l'éminence médiane d'une part, le lobe postérieur de l'hypophyse d'autre part.

La stimulation électrique n'entraîne la spermiation qu'en présence du lobe antérieur de l'hypophyse et l'on peut penser que les extrémités des fibres dans l'éminence médiane libèrent une « hypophysostimuline », un « G. R. F. » dont la nature reste problématique.

Partant d'une observation déjà ancienne des Hinglais [2] qui montre que la réaction de Galli-Mainini s'obtient chez la Grenouille par l'injection sous-cutanée d'adrénaline à condition que le lobe antérieur soit présent, nous nous sommes demandés si la stimulation du N. P. O. ne libérait pas un médiateur du type adrénergique.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons, dans une nouvelle série d'expériences, injecté des doses croissantes de tartrate d'ergotamine [3] 15 mn avant le début de la stimulation de la *pars magnocellularis* du N. P. O., et nous avons recherché si la spermiation se faisait dans les conditions habituelles.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Action de doses croissantes de tartrate d'ergotamine sur le pourcentage de Grenouilles présentant une spermiation après stimulation du N. P. O.

Doses de tartrate d'ergotamine en μgr par animal.	Nombre d'animaux stimulés.	Nombre d'animaux ayant spermié.	% des réactions positives.
0	24	19	78
10-30	8	4	50
40	8	1	13
50-70	19	0	0

Le tableau I montre qu'une dose de 60 μg bloque complètement l'effet de la stimulation électrique et rend vraisemblable l'existence d'un chaînon adrénergique. Cette dose neutralise comme le montre le tableau II une dose de 10 μg d'adrénaline injectée par voie sous-cutanée, dose qui, lorsqu'elle est injectée seule, entraîne constamment une réaction de Galli-Mainini positive.

TABLEAU II.

Effets d'une dose test de 10 μg d'adrénaline précédée de doses croissantes de tartrate d'ergotamine.

Dose de tartrate d'ergotamine en μgr par animal.	Nombre d'animaux injectés.	Nombre de réponses positives.
10	3	3
20	4	3
30-40	10	7
50	5	1
60-70	3	0

Pour être efficace le tartrate d'ergotamine doit être injecté au moins 5 à 10 mn avant que ne débute la stimulation électrique.

L'injection de tartrate d'ergotamine à la plus forte dose est sans effet lorsqu'elle a lieu au début de la stimulation ou quelques minutes après.

L'action de l'adrénaline sur le lobe antérieur est directe comme le montrent des expériences *in vitro*. Dans ces expériences nous avons associé pendant un temps variable un lobe antérieur et un testicule dans une solution oxygénée de Ringer pour Grenouille. Seule l'adjonction d'une certaine quantité d'adrénaline au milieu provoque une émission de spermatozoïdes dans le liquide de Ringer. Le remplacement de l'adrénaline par un broyat d'hypothalamus de Grenouille est resté inefficace dans nos conditions expérimentales.

Ces observations orientent donc l'interprétation vers l'existence d'un chaînon adrénergique terminal. Un tel chaînon a été postulé il y a longtemps déjà pour l'excrétion de L. H. chez la Lapine par Markee, Sawyer et Hollinshead ([4]) et chez la Ratte par Everett ([5]). Cette notion ne semble pas pour le moment pouvoir être généralisée [([6]), ([7])] bien que certains auteurs [([8]), ([9])] paraissent avoir montré la possibilité d'une libération de L. H. chez la Ratte après injection sous-cutanée d'adrénaline ([10]).

([1]) J. J. BEFORT et F. STUTINSKY, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 270.

([2]) H. HINGLAIS et M. HINGLAIS, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 143, 1949, p. 811.

([3]) « Gynergène » Sandoz.

([4]) J. E. MARKEE, C. E. SAWYER et W. H. HOLLINSHEAD, *Recent Progress*, 2, 1948, p. 117.

([5]) J. W. EVERETT, *Coll. on Endocrinol.*, 4, 1952, p. 167.

([6]) R. COURRIER, R. GUILLEMIN, M. JUTISZ, E. SAKIZ et P. ASCHHEIM, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

([7]) A. MOSKOWSKA et C. KORDON, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 431.

([8]) A. F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

([9]) G. GIULIANI, L. MARTINI, A. PECILE et M. FOCHI, 1 *est. Intern. Cong. Endocrinol.*, Copenhague, 1960, p. 29.

([10]) Travail partiellement exécuté avec l'aide du Fonds de Développement de la Délégation Générale, Convention n° 61-FR-152.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

NUTRITION. — *Rôles nutritionnels de la prolactine, de la progestérone et du benzoate d'œstradiol administrés seuls ou en association à la Ratte castrée. Étude des bilans azotés.* Note (*) de Mlles **Geneviève Bourdel**, **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La progestérone, injectée à la Ratte adulte castrée augmente la rétention azotée, le benzoate d'œstradiol la diminue, la prolactine est sans effet métabolique net. Du point de vue nutritionnel et pour les doses utilisées il ne semble pas qu'il y ait synergie entre les trois hormones.

La prolactine, la progestérone et l'œstradiol injectés seuls ou en association modifient la croissance pondérale de la Ratte adulte castrée. Dans une Note précédente (2) nous avons souligné la dualité d'action des hormones ovariennes opposant la perte de poids provoquée par les œstrogènes aux gains causés par la progestérone; comme cette dernière mais à un moindre degré la prolactine a un effet positif sur le poids vif.

La Note que nous présentons maintenant est consacrée à l'étude des variations du bilan azoté.

Nous rappellerons brièvement le protocole expérimental : 90 rattes adultes castrées depuis un mois sont réparties en neuf lots :

Lot C : Femelles castrées (témoins).
» CO : Femelles castrées recevant 1,5 μg de benzoate d'œstradiol par jour.
» CP : Femelles castrées recevant 100 U. I. de prolactine par jour.
» CPg : Femelles castrées recevant 3 mg de progestérone par jour.
» CPO : Injections de 100 U. I. de prolactine et de 1,5 μg d'œstradiol par jour.
» CPgO : Injections de 3 mg de progestérone et de 1,5 μg d'œstradiol par jour.
» $CPgO_2$: Injections de 3 mg de progestérone et de 3 μg d'œstradiol par jour.
» CPgP : Injections de 3 mg de progestérone et de 100 U. I. de prolactine par jour.
» CPgPO : Injections de 3 mg de progestérone, de 100 U. I. de prolactine et de 1,5 μg d'œstradiol par jour.

L'expérience dure 20 jours au cours desquels les bilans d'azote sont déterminés en groupant les fèces et les urines de 4 jours afin de suivre la cinétique des rétentions azotées sur cinq périodes.

Bilans globaux. — Le tableau I rend compte des taux moyens d'ingestion et de rétention azotée, ce qui permet de calculer le bilan selon (N retenu/N ingéré) $\times$ 100.

TABLEAU I.

(N en milligrammes par animal pour la période de 20 jours.)

Lots.	N ingéré.	N retenu.	Bilan (%).
C	5 268	446	8,5
CO	4 586	218	4,7 (*)
CP	6 341	726	11,4 (**)
CPg	7 542	1 144	15,3 (*)
CPO	5 609	450	8,0 (**)
CPgO	6 953	1 096	15,9 (*)
$CPgO_2$	6 968	847	12,1 (**)
CPgP	7 330	1 133	15,5 (**)
CPgPO	6 732	1 124	16,8 (*)

(*) Différence significative par rapport au lot C.
(**) Différence non significative.

Alors que la progestérone et à un moindre degré la prolactine augmentent les ingérés, l'œstradiol déprime l'appétit. Il s'ensuit une certaine disparité dans les rapports azotés qui peut expliquer partiellement les différences de rétention. En dehors de tout effet sur l'appétence, l'étude des bilans permet de voir si les hormones utilisées ont une réelle activité métabolique. La progestérone a une nette action anabolisante qui fait contraste avec les effets catabolisants de l'œstradiol : par rapport au lot C pris comme témoin, les valeurs du bilan azoté augmentent de 80 % dans le lot CPg et sont réduites de 45 % dans le lot CO.

La prolactine, bien qu'elle augmente le taux d'ingestion, n'a pas d'effet significatif sur le bilan. Lorsqu'on associe les hormones deux à deux, les réponses métaboliques sont fonction, d'une part des aptitudes propres de chaque hormone, d'autre part des doses utilisées. Avec un rapport « 3 mg de progestérone + 1,5 μg d'œstradiol » l'anabolisme induit par la progestérone l'emporte sur les effets catabolisants de l'œstradiol. Par contre, une dose de 3 μg d'œstradiol suffit à neutraliser l'action de 3 mg de progestérone. Il ne semble pas qu'il y ait synergie entre progestérone et prolactine, les bilans étant de même ordre dans les lots CPg et CPgP. Cependant, la prolactine atténue le catabolisme azoté provoqué par l'œstradiol (lot CPO). Lorsqu'on injecte simultanément les trois hormones (lot CPgPO) la valeur élevée du bilan indique qu'à nouveau l'anabolisme l'emporte, les effets conjugués de la progestérone et de la prolactine dépassant, aux doses utilisées, l'action dépressive de l'œstrogène.

Cinétique des rétentions azotées. — Le tableau II indique la cinétique des rétentions et des bilans d'azote, de quatre en quatre jours. Il ne tient compte que des lots présentant des différences significatives avec les témoins castrés du lot C.

Les effets métaboliques des hormones sont surtout évidents au début du traitement. Très accentués les quatre premiers jours, ils tendent à

TABLEAU II.

(N en milligrammes par animal et par période de 4 jours.)

Lots.		1-4 jours.	5-8 jours.	9-12 jours.	13-16 jours.	17-20 jours.
C........	N retenu.....	104	50	72	123	97
	Bilan........	10,1 ± 2,8	4,8 ± 2,3	6,8 ± 1,1	11,1 ± 1,6	9,6 ± 3,0
CO.......	N retenu.....	8	39	64	65	42
	Bilan........	0,9 ± 3,0	4,3 ± 5,1	6,6 ± 0,3	6,6 ± 1,5	4,5 ± 5,0
CPg......	N retenu.....	333	278	195	159	179
	Bilan........	24 ± 2,8	17,7 ± 4,1	12,4 ± 2,7	10,0 ± 2,6	11,8 ± 1,9
CPgO....	N retenu.....	256	216	240	188	196
	Bilan........	20,8 ± 3,8	17,0 ± 4,5	16,8 ± 1,7	12,8 ± 1,5	12,9 ± 2,1
CPgPO...	N retenu.....	248	272	224	196	184
	Bilan........	21,1 ± 3,3	20,9 ± 2,5	17,0 ± 1,9	13,5 ± 1,5	12,6 ± 2,2

s'estomper dès le 9e jour, stade à partir duquel les valeurs se stabilisent à un niveau très voisin dans tous les lots (le lot CO excepté).

Les conclusions immédiates qu'appelle ce travail peuvent ainsi se résumer :

Chez la Ratte adulte castrée depuis un mois, l'administration d'hormones ovariennes affecte le bilan azoté : la progestérone a un effet anabolisant marqué alors que l'œstradiol conduit à une diminution de la rétention d'azote.

Ces effets sont transitoires et se manifestent essentiellement les huit premiers jours du traitement.

Les réponses métaboliques d'injections simultanées de progestérone et d'œstradiol dépendent du rapport des hormones en présence : à forte dose l'œstradiol peut annuler la protéinogenèse induite par la progestérone et sur le plan nutritionnel, ces deux hormones n'agissent pas en synergie.

La prolactine se révèle sans effet au contraire de ce qui se passe chez la Ratte entière et chez la Ratte castrée à la fin de la progestation ([3]).

En bref, la progestérone, mais non l'œstradiol, semble bien être l'une des responsables du déterminisme de l'anabolisme protéique qui se manifeste dès les premiers jours de la gestation. La prolactine interviendrait essentiellement dans le maintien de cet anabolisme qui, chez la Ratte, est conditionné par la seule présence des placenta ([3]). Néanmoins, le caractère transitoire de l'anabolisme induit par la progestérone à la dose utilisée dans ces essais diffère profondément de l'anabolisme de gestation dont nous avons souligné le caractère continu et progressif.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.

([2]) G. BOURDEL, O. CHAMPIGNY et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1578.

([3]) G. BOURDEL, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1960.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Modifications parasitaires chez* Atta cephalotes *subsp.* isthmicola Weber, 1943 (*Hym* Formicidæ). Note (*) de Mme **Madeleine Bazire-Bénazet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de récoltes faites en 1958 et en 1960-1961 dans la région de Chinchinà (Caldas, Colombie) j'ai rencontré, dans des colonies de tous âges d'*Atta cephalotes*, des nymphes d'ouvrières remarquables par de profondes modifications morphologiques de la tête, du thorax et de l'abdomen. Ces nymphes, en général proches de la mue imaginale, exercent sur les ouvrières une forte attraction; on les rencontre, tout comme la reine et les grosses larves de sexués, enserrées dans un réseau d'ouvrières immobiles auxquelles il est difficile de faire lâcher prise.

Les modifications observées sont produites par la présence d'un parasite interne, une larve de Diptère (un Phoride vraisemblablement) qui accomplit ses mues larvaires dans le thorax ou dans la tête mais s'empupe toujours dans cette dernière. L'infestation, semble-t-il tardive, doit se produire dans la larve d'ouvrière âgée ou dans la prénymphe et ses conséquences dépendent de la position du parasite dans le corps de l'hôte.

Si le parasite se trouve dans le thorax, on observe les modifications suivantes :

— la tête (*fig.* B), fortement réduite par rapport à celle d'une ouvrière normale de même taille (*fig.* A), est élargie et perd son échancrure et ses épines occipitales. Les antennes, très raccourcies ne comptent que 9 à 10 articles au lieu de 11, les yeux 25 à 30 ommatidies au lieu de 80 et plus. Mandibules et pièces buccales, très diminuées, sont cependant fonctionnelles. La face et les côtés de la tête à partir des yeux, jaunes comme le reste de la tête chez l'ouvrière normale, se pigmentent de brun;

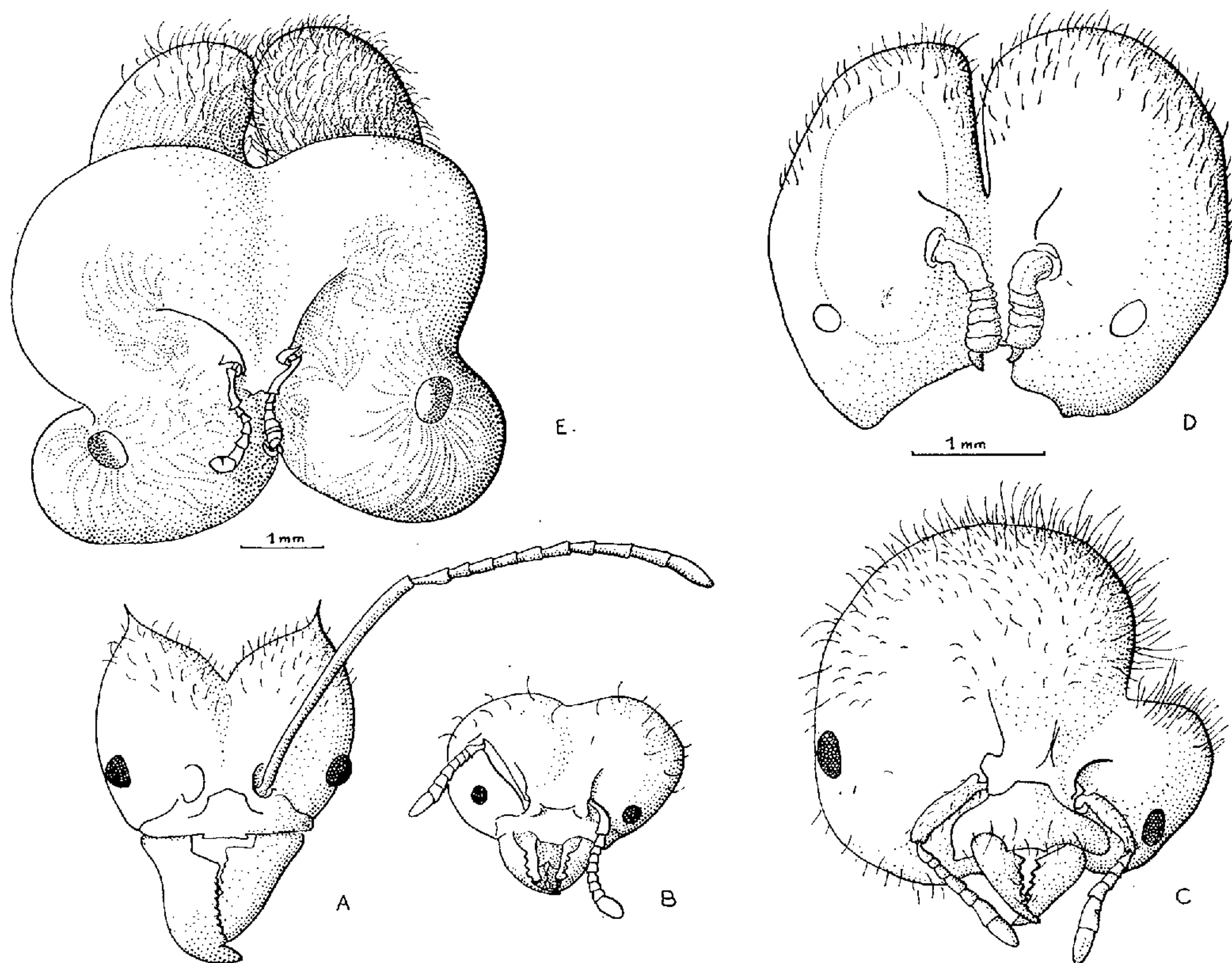
— le thorax, fortement élargi et raccourci, rappelle celui de la femelle par l'absence des quatre épines mésonotales, l'absence ou la réduction à deux tubercules des épines épinotales et par l'apparition de sutures limitant un scutum et un scutellum. La modification dans le sens femelle la plus remarquable est l'apparition de muscles vibrateurs du vol, inexistants chez l'ouvrière. En revanche, l'atrophie des pattes s'accompagne de la disparition des muscles qui les meuvent;

— l'abdomen se rapproche, par sa forme sphérique et l'accumulation de réserves grasses de celui de la reine, mais les gonades sont atrophiées comme chez la femelle stérile qu'est l'ouvrière.

Cette ouvrière parasitée, dont l'habitus est celui d'une femelle naine, est certainement viable après la mue imaginale, du moins un certain temps. Il n'en va pas de même quand le parasite se loge dans la tête car il y produit des transformations dont les plus accusées sont léthales.

S'il habite une moitié de la tête (*fig.* C), il induit la croissance de cette moitié seule. La région occipitale grossit démesurément, se pigmente et se couvre de soies (dans cette espèce, les soies occipitales sont l'attribut des grandes ouvrières et surtout des soldats). Les antennes sont atrophiées et présentent des articles incomplètement segmentés. Les pièces buccales également sont réduites.

Si deux larves ont éclos dans la tête ou y ont pénétré, venant du thorax par le trou occipital élargi, elles produisent deux déformations symétriques de la région occipitale en même temps qu'une atrophie presque complète des pièces buccales et des antennes (*fig.* D).



Le terme ultime de la transformation parasitaire donne un véritable monstre à tête trilobée (*fig.* E). La larve colonise successivement les deux lobes inférieurs où l'on peut rencontrer son exuvie armée de deux crochets et se transforme en pupe dans les deux cornes supérieures. La chitine, autour de la pupe s'épaissit, se plisse de sillons, se hérisse de longues soies.

Le thorax et l'abdomen de tous ces individus aux têtes plus ou moins profondément modifiées sont semblables à ceux qui sont décrits ci-dessus.

Que représentent ces nymphes parasitées? En ce qui concerne les états B, C, D, certainement des ouvrières moyennes car ils ont été rencontrés dans une jeune colonie, au plus âgée d'un an et demi, n'ayant encore produit ni soldats ni sexués. Les nymphes du type E, étant donné leur grande

taille, pourraient être des nymphes de soldats car elles ont été trouvées, à différentes reprises, dans des colonies âgées riches en soldats et en dehors des périodes de production des sexués.

Ces nymphes peuvent être considérées comme des ouvrières féminisées par l'action parasitaire. Cette action rappelle celle des *Mermis* sur différents genres et espèces de Fourmis (Wheeler, 1928) ([1]) et en particulier sur *Pheidole pallidula* (Vandel, 1927, 1930, 1930) ([2]).

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) WHEELER, *J. Exper. Zool.*, 50, 1928, p. 165-237, 17 figures.

([2]) VANDEL, *Bull. Biol. France-Belgique*, 61, 1927, p. 38-47, 3 figures; *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 770; *Bull. Biol. France-Belgique*, 64, 1930, p. 450-494, 14 figures.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

GÉNÉTIQUE. — *Syndrome de Klinefelter et hypospadias. Présence de deux chromosomes X. Rupture du chromosome Y et translocation de ses fragments.* Note (*) de MM. **Maurice Lamy**, **Jean de Grouchy**, **Jean Frezal**, Mme **Nathalie Josso** et M. **Georges Feintuch**, présentée par M. Robert Debré.

Une étude du caryotype chez un enfant hypospade atteint d'un syndrome de Klinefelter a révélé la présence de 46 chromosomes dont deux chromosomes X. Selon toutes apparences, le chromosome Y avait été rompu et les deux fragments transloqués respectivement sur un grand et sur un petit chromosome télocentrique.

Description clinique. — Il s'agit d'un nourrisson de race noire âgé de 20 mois porteur d'un hypospadias périnéal avec cryptorchidie unilatérale. Son développement psychomoteur paraît normal. L'uréthrographie permet d'injecter un urèthre de type masculin et ne montre pas de sinus urogénital.

Un frottis buccal met en évidence des masses chromatiniennes dans 30 % des noyaux cellulaires.

Enquête génétique. — Le malade est le cinquième d'une fratrie de trois filles et trois garçons normaux. Les parents, normaux, étaient âgés, la mère de 30 ans, et le père de 38 ans lors de sa naissance.

Compte rendu opératoire. — Le chirurgien n'aperçoit aucune formation mullérienne. Il prélève un fragment du testicule gauche dans la bourse et du testicule droit qui est découvert à l'orifice inguinal interne.

Biopsie testiculaire. — Il s'agit d'une glande testiculaire sans vestige embryonnaire. La vitrée des tubes est épaissie mais il n'existe aucune hyalinose. Les cellules présentes dans ces tubes sont exclusivement des cellules sertoliennes. Aucun élément, qui puisse être interprété comme une cellule souche ou une spermatogonie, n'a été observé.

Étude du caryotype. — Elle est faite à partir d'une culture de fibroblastes provenant d'un fragment de *fascia lata* (technique de J. Lejeune et coll.) [1], et montre :

— 46 chromosomes dont deux chromosomes X;

— cinq grands chromosomes télocentriques (nos 13 à 15) au lieu de six;

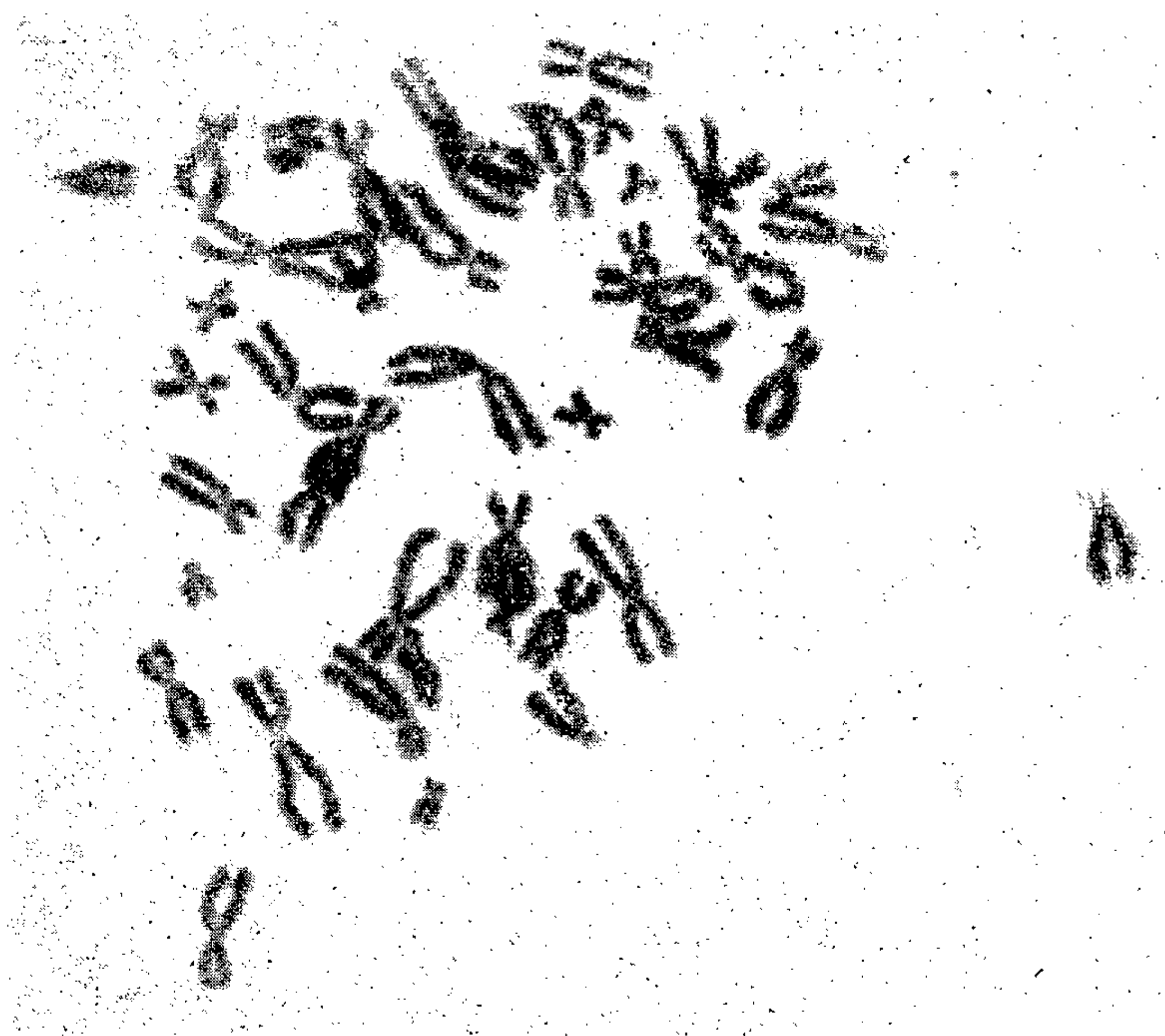
— trois petits chromosomes télocentriques (nos 21 et 22) au lieu de quatre;

— deux chromosomes anormaux : l'un de la taille d'un no 12, et l'autre ressemblant à un no 18 en miniature.

Ces observations semblent au mieux expliquées par la rupture submédiane d'un chromosome Y et la translocation des fragments, l'un sur un chromosome no 13, 14 ou 15 et l'autre sur un chromosome no 21 ou 22.

L'étude du caryotype chez les parents du malade ainsi que chez l'un de ses frères a donné des résultats normaux.





Chromosomes dispersés et caryotype d'une cellule cultivée *in vitro*. Les flèches indiquent deux chromosomes anormaux résultant de la rupture du chromosome Y et de la translocation des deux fragments, l'un sur un 13-15, l'autre sur un 21-22.

Discussion. — La perception d'une gonade intrascrotale permettait d'éliminer le diagnostic de pseudo-hermaphrodisme féminin. La laparotomie et la biopsie des gonades ont permis d'éliminer le diagnostic d'hermaphrodisme vrai, et de confirmer celui de syndrome de Klinefelter.

L'hypospadias est inhabituel au cours de ce syndrome. Il a toutefois été signalé par L. Lelong et coll. ([2]), H. P. Klotz et C. Sors ([3]), J. Gray ([4]) et E. C. Reifenstein ([5]). Dans un seul cas ([4]) l'étude chromosomique a été faite et elle a montré un caryotype XXY typique.

L'aspect histologique observé dans notre cas est celui qu'a décrit del Castillo ([6]) sous le nom d' « aplasie germinale pure ». Il est rare chez l'adulte mais habituel chez l'enfant ([7]).

Le caryotype constitue l'élément le plus intéressant de cette observation. R. Turpin et coll. [([8]), ([9])] ont décrit chez un malade hypospade mais non atteint d'un syndrome de Klinefelter (porteur de 46 chromosomes dont un seul chromosome X) une aberration chromosomique qu'ils ont interprétée comme une translocation réciproque d'un chromosome Y et d'un chromosome n° 21. L'aberration chromosomique qui est rapportée ici semble être la première de ce type au cours d'un syndrome de Klinefelter. La gravité du syndrome clinique pourrait être en rapport avec la fracture du chromosome Y et la perte éventuelle de fragments de celui-ci lors des deux translocations. Cette aberration complexe a du se produire chez le père au moment de la méiose.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) J. Lejeune, R. Turpin et Mlle M. Gautier, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 406.

([2]) L. Lelong, P. Petit, P. Canlorbe, M. Sebaoum-Zucman, J. Cendron, P. Borniche et R. Scholler, *Sem. Hop.* (*Ann. Pediat.*), 35, 1959, p. 3539.

([3]) H. P. Klotz et C. Sors, *Ann. Endoc.*, 19, 1958, p. 128.

([4]) J. Gray, *Lancet*, 1, 1961, p. 722.

([5]) E. C. Reifenstein, *J. Proc. Amer. Fed. Clin. Res.*, 3, 1947, p. 86.

([6]) E. B. del Castillo, A. Trabucco et F. A. de la Balze, *J. Clin. Endoc. Metab.*, 7, 1947, p. 493.

([7]) M. A. Ferguson-Smith, *Lancet*, 1, 1959, p. 219.

([8]) R. Turpin et J. Lejeune, *Rev. Fr. Ét. Biol. Clin.*, 5, 1960, p. 341.

([9]) J. Lejeune, 1962 (Communication personnelle).

(*Clinique de Génétique Médicale,*
Hôpital des Enfants-Malades, 149, *rue de Sèvres, Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Étude des variations du pouvoir inhibiteur du facteur* Gm (x) *suivant le phénotype sérologique* Gm *des sujets*. Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Jean Ducos** et Mlle **Madeleine Varsi**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié les variations de l'antigénicité du facteur Gm (a) en fonction du phénotype Gm du sujet. Notre expérimentation démontrait que la quantité de facteur Gm (a) présente dans le sérum décroissait selon les phénotypes des sujets étudiés, dans l'ordre suivant :

$$\mathrm{Gm}(a+b-x-) > \mathrm{Gm}(a+b+x-) > \mathrm{Gm}(a+b+x+).$$

A cette occasion nous avions évoqué le mécanisme décrit par Lawrence et d'autres auteurs pour la coloration du dahlia (2) et par divers sérologistes pour le développement des antigènes Rh sur les érythrocytes (3). Dans ces différents cas, tout se passe comme s'il existait une substance de base unique capable d'évoluer sous l'effet de chaque gène vers un facteur bien déterminé. Chez le sujet Gm ($a+b-x-$) toute la « matière première » disponible doit évoluer dans une seule direction [ici facteur Gm (a)], ce qui confère au sérum un fort pouvoir inhibiteur. Au contraire, si le génotype du sujet possède plusieurs facteurs appartenant au même système, la substance de base sera distribuée en plusieurs voies, ce qui doit diminuer d'autant la quantité de chaque facteur pris isolément.

C'est ainsi que chez les sujets Gm ($a+b+x-$), la substance de base est partagée entre les facteurs Gm (a) et Gm (b); dans le phénotype Gm ($a+b+x+$), cette substance est divisée en trois pour donner les facteurs : Gm (a), Gm (b) et Gm (x). Ceci peut expliquer que la quantité relative du facteur Gm (a) rencontrée chez les sujets appartenant à ces trois phénotypes diminue dans l'ordre indiqué plus haut.

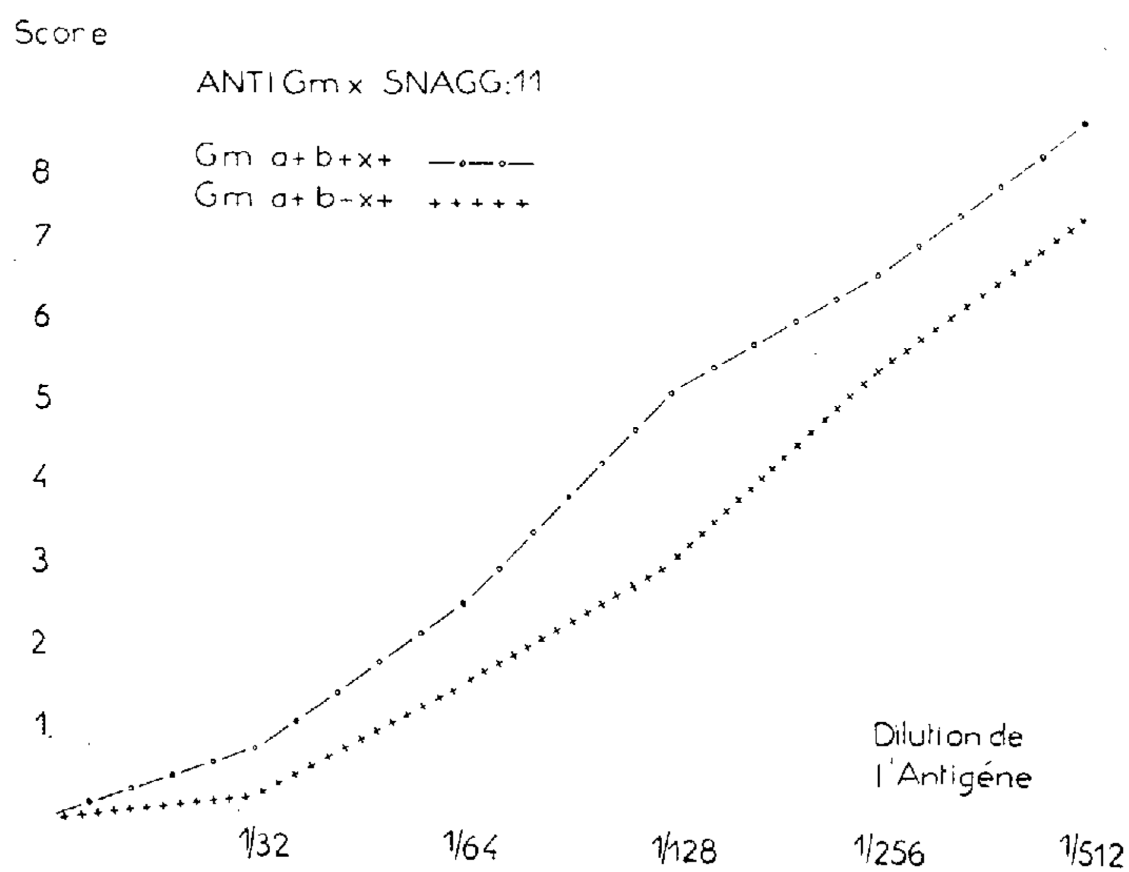
Il nous a paru intéressant de rechercher si le facteur Gm (x) présentait des variations comparables.

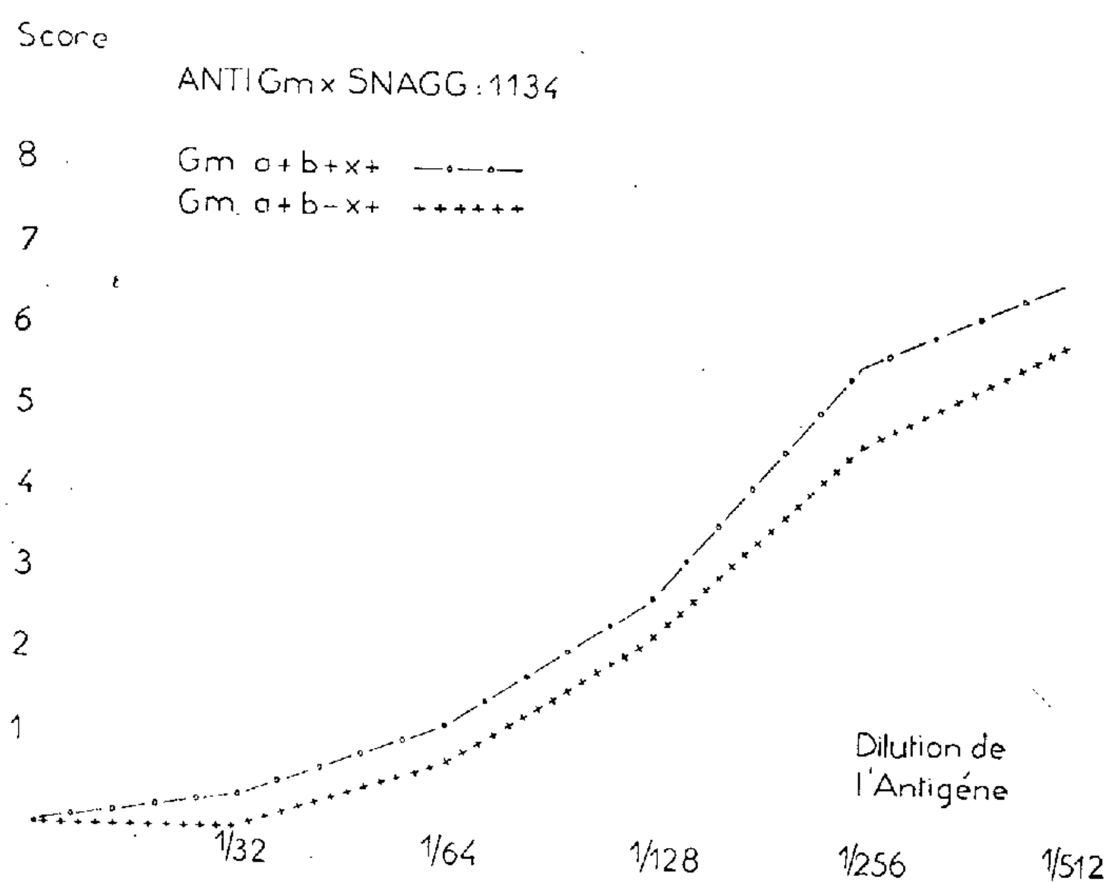
Expérimentation. — Nous avons utilisé la même méthode que précédemment [méthode du titrage bidimensionnel de Morten Harboe (4)], et comparé le pouvoir inhibiteur des sérums Gm ($x+$) appartenant respectivement à dix sujets Gm ($a+b+x+$) et à dix sujets Gm ($a+b-x+$) vis-à-vis de trois anticorps anti-Gm (x) d'origine naturelle (sérum Snagg nos 11, 1134 et 10 531) [le phénotype Gm ($a-b-x+$) n'a pas été encore décrit et n'existe sans doute pas dans nos populations].

Un immunsérum anti-D (nº 10) a servi à revêtir des hématies appartenant au phénotype O, R_1/R_2 (DCe/DcE) qui provenaient toujours du même donneur.

Ici encore, les réactions d'inhibition ont été faites sur plaque, en chambre humide, selon la technique habituelle.

Résultats. — Nos résultats sont figurés sur les trois diagrammes suivants. Chaque diagramme comporte deux courbes :



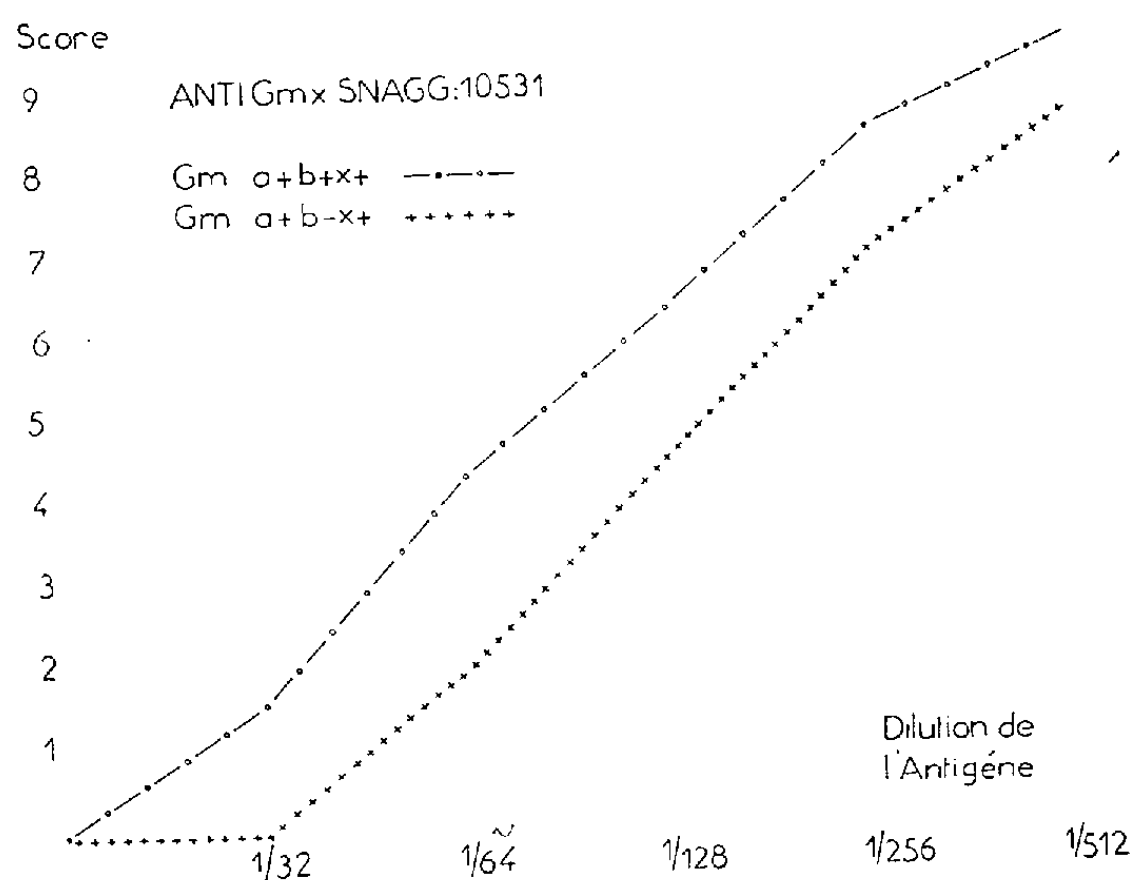


— la première (points et traits alternés) correspond à la moyenne des courbes de saturation des dix sérums de phénotype Gm $(a + b + x +)$;

— la seconde (signes +) correspond à la moyenne des courbes de saturation des dix sérums de phénotype Gm $(a + b - x +)$.

Ces trois graphiques montrent que les deux courbes sont toujours alignées suivant le même ordre. Cela prouve que, dans chaque cas, les

sérums de sujets Gm $(a + b - x +)$ ont un pouvoir saturateur plus élevé pour les anticorps Snagg anti-Gm (x) que les sérums appartenant à des sujets Gm $(a + b + x +)$.



Ces résultats confirment ce que nous avions observé précédemment sur les variations de l'antigénicité du facteur Gm (a) en fonction du phénotype Gm du sujet.

La quantité de facteur Gm (x) est plus élevée dans les sérums Gm $(a + b - x +)$ que dans ceux de type Gm $(a + b + x +)$. On peut penser que, dans le premier cas, la substance fondamentale n'est distribuée qu'en deux directions alors qu'elle se divise en trois dans le deuxième cas, ce qui diminue d'autant la quantité de facteur Gm (x) présente dans le sérum.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. Ruffié, J. Ducos et M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 403.

(2) W. Lawrence, *Genetical control of biochemial synthesis as exemplified plant genetics of lower colours* (*Biochemical Soc. Symposia*, 4, Cambridge University Press, 1950).

(3) J. Ruffié et J. Ducos, *Les phénomènes d'hétérostase entre les facteurs CDE du système Rhesus* (*Ier Congrès national de Transfusion sanguine*, Alger, 1953).

(4) M. Harboe, *Acta Pathol. Microb. Scand.*, 47, 1959, p. 191.

(Laboratoire de Recherches des Groupes sériques du Centre de Transfusion sanguine et d'Hématologie de Toulouse.)

RADIOBOLOGIE. — *Effets précoces réversibles de l'irradiation du cœur embryonnaire.* Note (*) de M. **Georges Le Douarin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'irradiation localisée du cœur de l'embryon de Poulet, pratiquée au troisième jour de l'incubation, provoque des modifications de la physiologie cardiaque intéressant la puissance des pulsations, qui est diminuée, et le rythme, qui est accéléré. Ces phénomènes surviennent précocement et sont le plus souvent réversibles, même pour de fortes doses de rayonnement.

Les effets tératogènes de l'irradiation aux rayons X du cœur de l'embryon de Poulet ont été décrits antérieurement [(1), (2), (3)]. Cette action à long terme est précédée de perturbations précoces de la physiologie circulatoire qui sont observables dans les premières heures qui suivent l'intervention.

Les œufs sont ouverts au troisième jour de l'incubation et l'ébauche cardiaque est irradiée suivant la méthode mise au point par P. Ancel et Ét. Wolff (4). L'appareil utilisé est le « Picker X-rays » à anticathode de tungstène, fonctionnant sous une tension de 60 kV et à une intensité de 8 mA. Dans les conditions expérimentales réalisées et compte tenu de l'interposition du cylindre localiseur entre la source et la cible, le débit utile est d'environ 500 r/mn.

1. Modifications précoces de la physiologie cardiaque. — Les perturbations de l'activité physiologique du cœur surviennent dans les premières heures qui suivent l'irradiation. Le moment du début de leur apparition est variable avec les embryons.

1° *Troubles circulatoires.* — Les embryons utilisés pour ces expériences sont aux stades 16 à 18 de Hamburger et Hamilton (5). La circulation est à ce moment bien établie. Chez les embryons dont le cœur a été irradié, des troubles de la circulation peuvent être observés, qui surviennent en général 1 h à 1 h 30 mn après l'intervention. La circulation devient de plus en plus lente, puis cesse, dans des territoires définis de l'aire extra-embryonnaire et la progression de ce phénomène suit un ordre constant. Le ralentissement, puis la stase, affectent tout d'abord la partie de l'arcade marginale drainée par la veine vitelline antérieure, gagnent ensuite cette veine elle-même et la région du blastoderme irriguée par les ramifications des branches antérieures des vaisseaux omphalo-mésentériques. Cette insuffisance de la circulation extra-embryonnaire traduit un affaiblissement de la puissance des pulsations du cœur et affecte en premier lieu les régions du blastoderme dont la circulation nécessite le plus d'effort de la pompe cardiaque. La veine vitelline antérieure décrit, en effet, un trajet sinueux en passant sous la région céphalique de l'embryon.

2° *Modifications du rythme.* — Avant l'irradiation, on choisit pour chaque embryon expérimental, un témoin de même stade et de même fréquence cardiaque. Les rythmes sont ensuite comparés à intervalles réguliers. On observe, 1 h en moyenne après l'irradiation, une tachycardie qui se manifeste dans la quasi-totalité des cas, mais reste modérée même pour des doses de rayonnement entraînant la mort en deux jours. Par exemple, dans une série expérimentale correspondant à une irradiation du cœur de 8 400 r, les rythmes ont été les suivants 1 h 30 mn après l'intervention :

Nombre de battements à la minute (moyennes calculées sur 300 pulsations dans chaque cas) :

Irradiés : 182, 150, 139, 154, 117, 158, 122, 154, 130.

Témoins : 154, 133, 111, 128, 115, 146, 117, 142, 128.

Cette légère tachycardie est transitoire : elle diminue rapidement et disparaît alors même que la stase veineuse progresse. L'accélération du rythme est donc bien un effet direct de l'irradiation et non une conséquence de l'insuffisance de la circulation de retour.

2. Importance des effets précoces en fonction de la dose de rayonnement. — Lorsque la dose de rayons X reçue par le cœur est élevée, certains embryons meurent en quelques heures; l'arrêt circulatoire gagne progressivement tous les vaisseaux sanguins, le cœur continue à battre pendant un certain temps puis s'arrête. Cependant, dans la plupart des cas, les perturbations précoces de la physiologie cardiaque sont réversibles et la circulation redevient normale. Lorsque l'arrêt circulatoire a été important, la veine vitelline antérieure peut se résorber, la circulation du territoire correspondant est alors assurée par des suppléances provenant des branches antérieures des veines omphalo-mésentériques. Les embryons qui présentent cette récupération apparente quelques heures après l'irradiation poursuivent, au moins pendant quelque temps, leur développement. Le tableau ci-dessous indique les résultats qu'on obtient dans les différentes séries expérimentales en prenant comme test l'arrêt de la circulation dans la veine vitelline antérieure.

Dose (r).	Nombre de cas.	Stase.	Mortalité en 8 h.
2 000	30	13	0
3 000	23	19	1
4 000	26	24	3
8 400	11	11	3

Le pourcentage d'embryons présentant des perturbations précoces de la circulation augmente rapidement avec la dose de rayonnement administrée à l'ébauche cardiaque; mais le phénomène observé est le plus souvent réversible : les radiolésions qui entraînent la mort de l'embryon lorsque la dose de rayons X est élevée, n'apparaissent que plus tardivement.

Conclusions. — Les perturbations de la physiologie cardiaque qui surviennent précocement après l'irradiation du cœur aux rayons X sont réversibles. Elles montrent que la fonction motrice des cellules est affectée avant que les lésions mortelles ne s'établissent. La réversibilité de ces effets précoces montre qu'il existe un système de récupération dans la cellule irradiée, comme cela s'observe pour d'autres actions des rayons X, en particulier pour l'inhibition mitotique qui est transitoire lorsque la dose utilisée n'est pas trop élevée.

Au cours de cette période initiale, des troubles de l'activité électrique du cœur ont été mis en évidence, leur étude est actuellement en cours.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) G. Le Douarin et N. Le Douarin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2394.
(2) G. Le Douarin, *J. Emb. Exp. Morph.*, 8, n° 2, 1960, p. 130-138.
(3) G. Le Douarin, *J. Emb. Exp. Morph.*, 9, n° 3, 1961, p. 556-562.
(4) P. Ancel et Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1071.
(5) V. Hamburger et H. L. Hamilton, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

BIOCHIMIE. — *Isolement d'une macroglobuline α_1 (α_{1M}) dans le sérum du Rat normal.* Note (*) de Mme **Yvette Jacquot-Armand**, MM. **Georges A. Boffa** et **Jean M. Fine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons précédemment montré [(1), (2)] par électrophorèse bidimensionnelle en gel d'amidon et par immunoélectrophorèse que le sérum de rat de souche Wistar contient 21 constituants protéiques distincts. Les α_1-globulines de cet animal revêtent un intérêt particulier à la fois en raison de leur hétérogénéité (5-α_1-globulines) et de l'importance quantitative de deux d'entre elles.

Dans l'électrophorèse sur papier, les α_1-globulines ont une mobilité très voisine de celle de l'albumine et sont souvent masquées par cette dernière. Dans l'électrophorèse en gel d'amidon, l'une de ces α_1-globulines migre extrêmement lentement, ce qui évoque une structure macromoléculaire.

Des ultracentrifugations analytiques (3) pratiquées sur le sérum de rat à diverses dilutions, ont révélé la présence d'un macroconstituant. Ce pic 19 S représente environ 5 % des protéines totales du sérum.

Nous avons recherché si cette fraction lourde contenait la globuline α_{1M} et si celle-ci représentait ou non la totalité de ce pic global.

Nous avons utilisé un mélange homogène de sérums de rat mâle, souche Wistar CF (4) de même âge et poids, soumis à un régime équilibré depuis plusieurs semaines (5).

Les sérums sont d'abord soumis à une électrophorèse sur rideau à élution continue (appareil Beckman Spinco C. P.), selon une technique précédemment décrite (6).

Les éluats recueillis au niveau de l'albumine sont concentrés, par précipitation au sulfate d'ammonium à 80 % de saturation. Les protéines sont dissoutes dans un tampon phosphate de pH 7,3 et dialysées jusqu'à obtenir un Δn constant. On en déduit la concentration protéique en adoptant pour le rapport $\Delta n/\Delta c$ la valeur de 0,19.

Le contrôle électrophorétique sur papier ou en gel d'amidon et l'immunoélectrophorèse de la fraction obtenue montrent que celle-ci contient l'albumine et les 5-α_1-globulines.

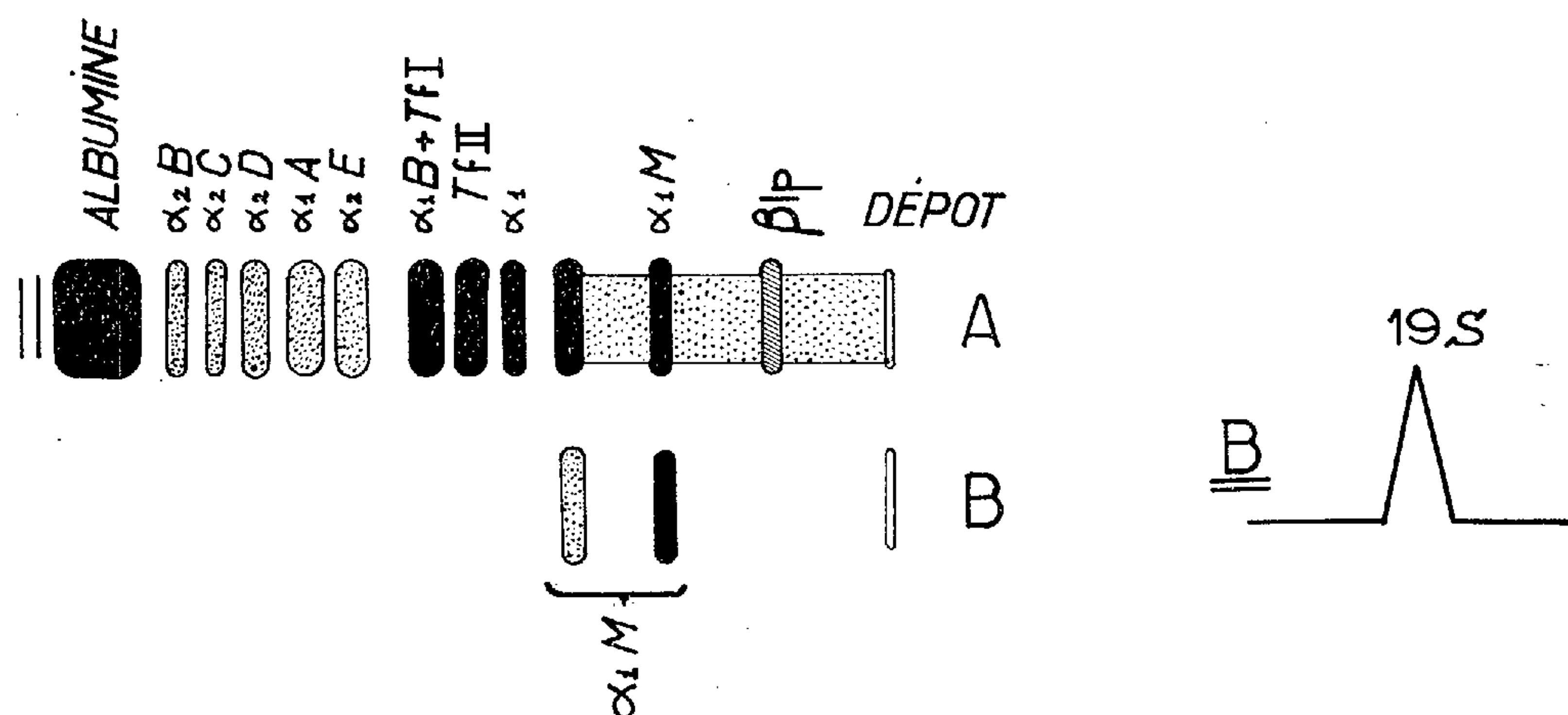
L'ultracentrifugation analytique de cette fraction révèle la présence de quatre constituants apparents. Pour un Δn amené à 0,9 par dilution, on trouve les coefficients de sédimentation et les proportions suivantes :

$$s_1 = 3,8 \quad (76,5\ \%), \qquad s_2 = 5,95 \quad (14\ \%),$$
$$s_3 = 8,8 \quad (5\ \%), \qquad s_4 = 17,8 \quad (4,5\ \%).$$

Nous avons ensuite isolé par ultracentrifugation préparative le constituant macroglobulinique s_4. Les premières mesures pratiquées à l'ultra-

centrifugation analytique montrent que ce composé est homogène. Un seul pic est apparent. La mesure exacte de son coefficient de sédimentation S_{20} ne sera possible que lorsque nous aurons une série de points mesurés à divers Δn pour pouvoir tracer la courbe et extrapoler à dilution infinie avec précision. Ce travail est en cours et sera exposé dans une prochaine publication.

Le composant lourd, ainsi isolé, a été soumis par ailleurs, à l'analyse immunoélectrophorétique, effectuée à l'aide d'un immunsérum de lapin antisérum de rat. Une seule ligne de précipitation spécifique, de mobilité α_1 souligne l'homogénéité de ce constituant.



Électrophorèse en gel d'amidon :
A, du sérum de rat; B, de la fraction α_{1M} isolée par ultracentrifugation préparative.
B Pic de l'α_{1M} observé en ultracentrifugation analytique.

Soumis à l'électrophorèse en gel d'amidon (*fig.*), ce composé se subdivise en deux fractions : un constituant étroit et homogène, représentant la presque totalité de la fraction et un constituant un peu plus rapide existant à l'état de traces. Cette hétérogénéité, constatée seulement en gel d'amidon, semble être due à des modifications structurales de l'α_1-macroglobuline. En effet l'α_1-globuline qui migre extrêmement lentement en gel d'amidon, présente déjà dans le sérum total ces deux bandes, mais dans le cas d'un sérum frais, le composant le plus rapide est très majoritaire. Si l'on soumet ce sérum à une série de congélations et décongélations successives, on assiste à une augmentation progressive du constituant lent alors que le plus rapide diminue.

La possibilité de l'existence de cette macroglobuline α_1 sous deux formes résultant de transformations portant sur les structures tertiaires de la protéine souligne sa labilité et doit inciter à une grande prudence dans l'interprétation de variations des constituants lents observés dans l'électrophorèse en gel d'amidon chez le Rat.

En conclusion, il est possible d'isoler du sérum de rat normal une globuline de mobilité α_1 ayant une constante de sédimentation voisine de 19 S, homogène à l'ultracentrifugation et à l'analyse immunoélectrophorétique, nous l'avons appelée α_{1M}.

Cette α_1-macroglobuline ne représente pas la totalité des constituants lourds du sérum de rat. Il est en effet possible de montrer l'existence dans la fraction γ-globulinique obtenue par électrophorèse continue, d'un autre composant lourd que nous avons pu concentrer par ultracentrifugation préparative mais pas encore isolé. L'étude de cette γ-macroglobuline est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) G. A. Boffa et J. M. Fine, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 1962 (sous presse).

(2) G. A. Boffa et J. M. Fine, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 1962 (sous presse).

(3) Mesures effectuées à la Station Centrale d'Ultracentrifugation du C. N. R. S.

(4) Centre de sélection des animaux de laboratoire du C. N. R. S. (Gif-sur-Yvette).

(5) Centre de Nutrition de Bellevue.

(6) Y. Jacquot-Armand, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 47.

(*Laboratoire de Biophysique, Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris*
et *Laboratoire d'Immunochimie,*
Centre National de la Transfusion sanguine,
6, *rue Alexandre-Cabanel, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet des histones sur l'incorporation des acides aminés dans les protéines de particules nucléaires.* Note (*) de M[lles] **Luisa Hirschbein**, **Rosa Rozencwajg** et M[me] **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les histones placentaires inhibent l'incorporation des acides aminés dans les protéines des fractions particulaires préparées à partir de noyaux de placenta humain.

Nous avons observé *in vitro*, que l'incorporation des acides aminés dans les noyaux entiers de placenta humain n'est pas modifiée par l'addition de l'histone placentaire. Or, dans nos conditions expérimentales, il est possible que l'histone n'ait pas pu traverser la membrane nucléaire et ne se soit pas trouvée au contact des acides nucléiques ou des enzymes sur lesquels elle pouvait agir.

C'est pourquoi nous avons brisé les noyaux, préparé des particules de tailles différentes par centrifugation fractionnée, constaté que les acides aminés étaient toujours incorporés dans les protéines des particules et, de nouveau, étudié l'action de l'histone totale du placenta et de ses fractions A et B ([1]) sur cette incorporation.

La comparaison avec l'effet produit par d'autres protéines basiques pouvait nous fournir des renseignements sur la nature de cette action. Les noyaux, obtenus selon la technique de Sripati ([2]), sont traités avec une solution de deux agents tensioactifs :

Lissapol N (arylalkylphénolpolyoxyéthylène, neutre),

Sinnopon NT (arylalkylsulfonate de triéthanolamine, anionique).

On les broie avec l'« ultra-Turrax » et l'on contrôle leur éclatement au microscope à contraste de phase. On sépare les noyaux et les gros débris cellulaires à 600 g, puis, par des centrifugations de 10 mn à 1000, 5 000, 24 000 g et de 1 h à 105 000 g, on obtient quatre culots de particules que nous appelons fractions 1, 2, 3 et 4.

Dans le tableau I sont consignées les teneurs en RNA, DNA et protéines des quatre fractions, et dans le tableau II, l'incorporation, exprimée en activité spécifique, de la L-leucine-^{14}C dans les protéines après incubation. Les activités des fractions 1 et 2 (probablement des nucléoles) dont les taux de RNA et de protéines sont voisins, sont les plus fortes. Celle de la fraction 4, de composition à peu près semblable, est un peu plus faible. Celle de la fraction 3, la plus riche en DNA et en protéines, est non seulement faible, mais de plus, très irrégulière. Aussi n'avons-nous pas poursuivi l'étude de cette fraction.

TABLEAU I.

Composition chimique des quatre fractions particulaires.

Fractions.	RNA (%).	DNA (%).	Protéines (%).
1	1,5	12,5	86
2	2	6	92
3	1,5	29,5	69
4	2,5	14,5	83

TABLEAU II.

Incorporation de la L-*leucine*-^{14}C *dans les protéines des fractions nucléaires.*

Expériences.	Fractions 1.	2.	3.	4.
1	4 205	2 570	154	216
2	10 400	4 650	379	1 860

Les résultats sont exprimés en radioactivité spécifique : coups par minute et par milligramme de protéines.

Conditions d'incubation : 50 à 150 µg de protéines particulaires, 0,10 à 0,25 µc de L-^{14}C leucine, soit 13 000 à 33 000 coups/mn. Tris pH 7,4, 0,05 M; $MgCl_2$, 0,005 M; KCl, 0,03 M. Temps d'incubation : 2 h

Dans le tableau III sont résumés nos résultats concernant l'influence des histones totales, des fractions A et B et de la protamine, sur l'incorporation de la leucine-^{14}C dans les fractions 1, 2 et 4.

TABLEAU III.

Effet des histones et de la protamine sur l'incorporation de la L-*leucine*-^{14}C *dans les fractions particulaires de noyaux.*

Fractions.	Témoins.	Histone totale.	Histone A.	Histone B.	Protamine.
1	2 645	1 430	1 690	1 690	–
	30 890	–	–	–	1 960
		(– 45,9 %)	(– 36,1 %)	(– 36,1 %)	(– 95,9 %)
2	2 050	1 170	1 119	1 291	–
	13 900	–	–	–	600
		(– 42,9 %)	(– 45,4 %)	(– 37,1 %)	(– 95,7 %)
4	633	362	294	353	–
	2 300	–	–	–	180
		(– 42,8 %)	(– 53,6 %)	(– 44,2 %)	(– 81,7 %)

Les résultats sont exprimés en radioactivité spécifique : coups par minute et par milligramme de protéines.

Quantité de protéine basique ajoutée : 150 µg.

Les conditions d'incubation sont les mêmes que pour le tableau II.

Les histones inhibent partiellement (40 %) l'incorporation *in vitro* des acides aminés dans les protéines des différentes fractions nucléaires, alors que la protamine l'inhibe beaucoup plus (90 %).

Il nous semble peu probable que cette inhibition soit due à l'activité nucléasique que Leslie (3) attribue à ces protéines. En effet, la DNase inhibe de 20 % l'incorporation dans les fractions 1 et 2, la ribonucléase

elle-même, si elle inhibe l'incorporation dans la fraction 4, l'augmente au contraire dans les fractions 1 et 2. D'autre part, si l'inhibition était due à une activité nucléasique, elle devrait présenter une certaine spécificité de substrat. Or, les histones et la protamine inhibent l'incorporation des acides aminés dans toutes les fractions nucléaires, qu'elles soient sensibles à la ribonucléase (fraction 4) ou à la désoxyribonucléase (fractions 1 et 2).

TABLEAU IV.

Effet de la désoxyribonucléase et de la ribonucléase sur l'incorporation de la L-leucine-^{14}C dans les fractions particulaires des noyaux.

Fractions.	Témoins.	DNase (1 mg).	RNase (0,150 mg).
1	9 230	7 200	10 130
		(— 22 %)	(+ 10 %)
2	6 855	5 070	8 030
		(— 26 %)	(+ 17,1 %)
4	3 600	3 580	2 870
		(0)	(— 20,3 %)

Les résultats sont exprimés en radioactivité spécifique : coups par minute et par milligramme de protéines.

Nous pensons que les groupements basiques des histones forment des complexes avec les groupements acides des acides nucléiques, mais avec certains nucléotides préférentiellement ([4]). Si ce phénomène d'inhibition partielle, trouvé *in vitro*, existait aussi *in vivo*, on pourrait attribuer à l'histone un rôle de régulation dans le mécanisme de synthèse des protéines nucléaires, ce qui appuierait l'hypothèse émise par Stedman ([5]) sur le rôle de cette protéine.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) L. HIRSCHBEIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 222.
([2]) C. E. S. SRIPATI (Communication personnelle).
([3]) I. LESLIE, *Nature*, 189, 1961, p. 260.
([4]) J. H. FRENSTER, V. G. ALLFREY et A. E. MIRSKY, *Biochim. Biophys. Acta*, 47, 1961, p. 180.
([5]) E. STEDMAN et E. STEDMAN, *Nature*, 153, 1944, p. 500.

(*École Pratique des Hautes Études, Biochimie des Nucléoprotéides, Institut de Biologie physico chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Résorption pulmonaire et localisation chez la Souris du p-cymène marqué au carbone* 14. Note (*) de MM. **Guillaume Valette**, **Yves Cohen** et **Jacques Wepierre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude autoradiographique de la pénétration pulmonaire du *p*-cymène nous a permis de montrer une traversée rapide et importante des poumons par ce composé, qui se fixe dans les tissus lipidiques de l'organisme, avant d'être dégradé et éliminé sous forme de dérivés non volatils.

Chez le Chien, *in vivo*, le *p*-cymène traverse la barrière lipidique cutanée suivant des voies que l'autoradiographie nous a permis de préciser. L'hydrocarbure a été localisé dans les appareils pilosébacés (gaine du poil et glandes sébacées) et dans les lobules adipeux de l'hypoderme ([1]). Nous nous sommes proposé d'étudier, par autoradiographie de l'animal entier, les modalités du passage dans les poumons et du transport par le sang de cette substance chez la Souris.

Technique. — Des souris d'un poids moyen de 20 g sont placées dans un appareil à contention en verre, de telle sorte que l'air chargé de *p*-cymène soit conduit dans les voies respiratoires sans jamais être en contact avec le reste du corps de l'animal.

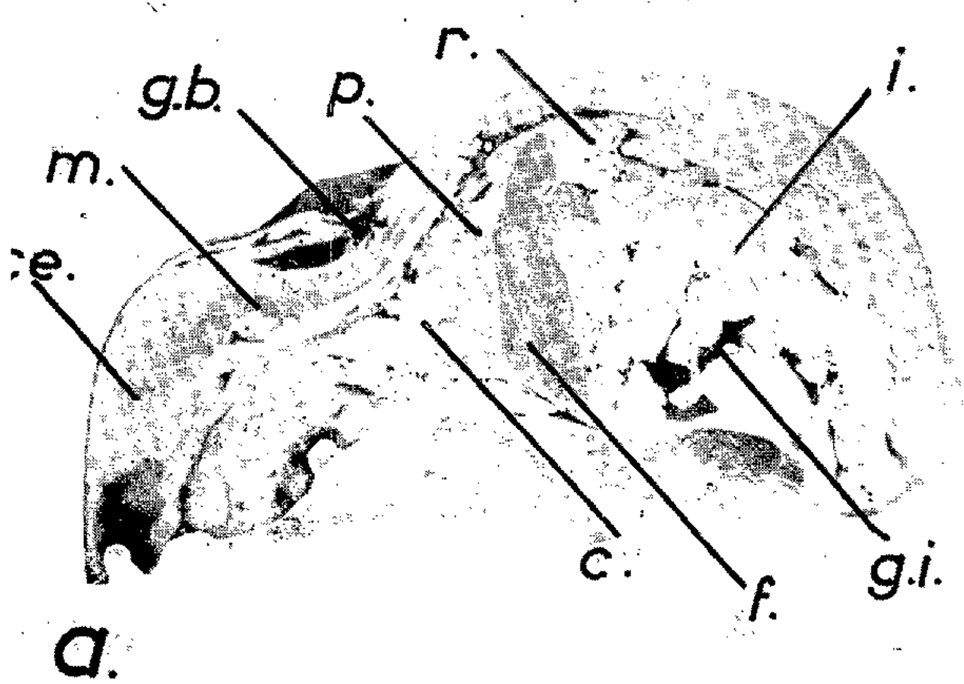
Dans une première série d'expériences les animaux sont tués par immersion dans l'azote liquide immédiatement après une exposition de 2, 5 et 10 mn aux vapeurs de l'hydrocarbure à 200 μC/g. Le nombre de souris est respectivement de deux, trois et cinq.

Dans une seconde série d'expériences, après une exposition de 10 mn, le sacrifice est effectué au bout de temps variables compris entre 15 mn et 24 h pour des groupes de deux ou trois animaux.

La radioactivité est décelée suivant la méthode d'autoradiographie décrite par Cohen et Wepierre ([2]). Le carbone 14 total est mis en évidence sur des blocs congelés à — 30°C, et le carbone 14 non volatil sur des coupes desséchées à — 20°C. Il est possible de distinguer les aires de fixation de la molécule volatile et de ses dérivés fixes en se reportant à une coupe de référence.

Autoradiographies de souris entières après inhalation de *p*-cymène ^{14}C pendant 10 mn.
(*a*) Radioactivité totale (fixe et volatile).
(*b*) Radioactivité fixe.

b, bile; c, cœur; ce, cerveau; f, foie; b. g., graisse brune interscapulaire; i. g., graisse du péritoine; i, intestin; m, moelle; p, poumons; r, reins; t, trachée; u, urine; v, vessie.



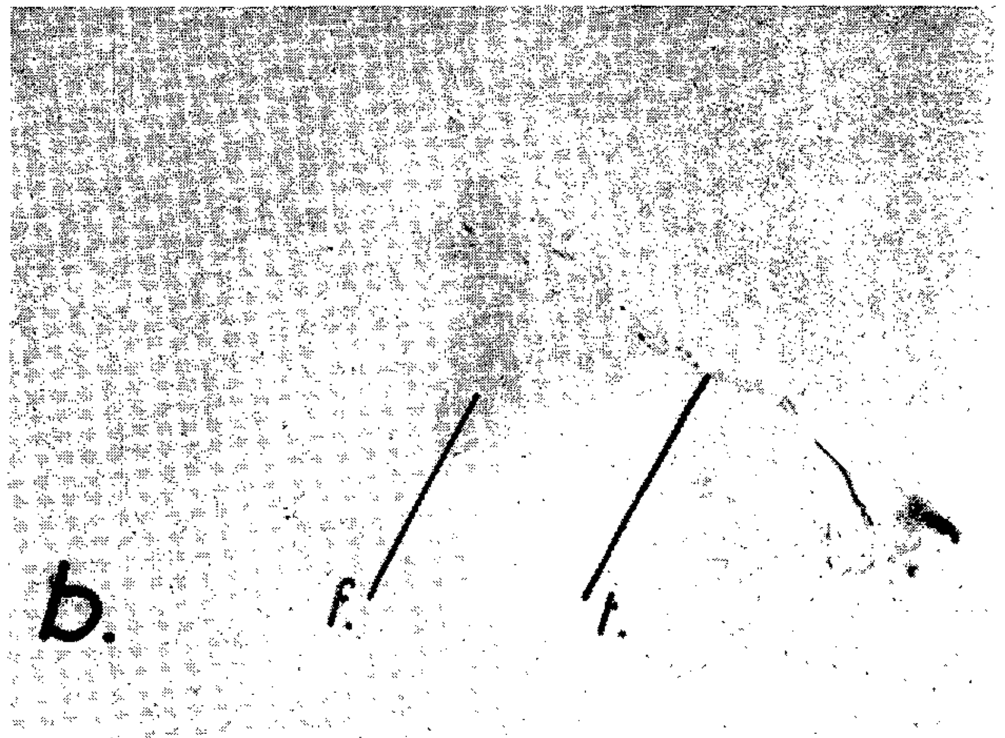
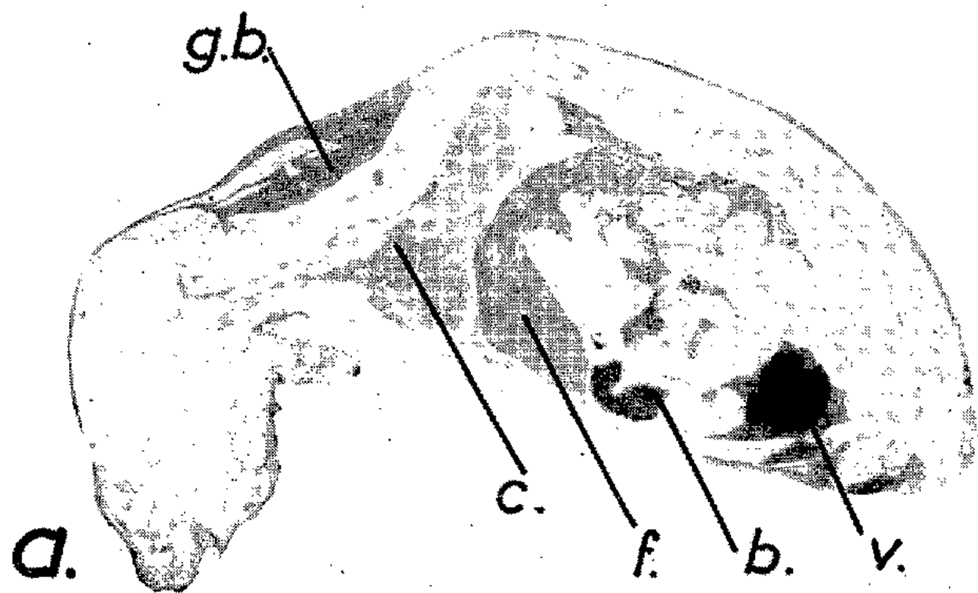


Fig. 1. — Sacrifice immédiat.



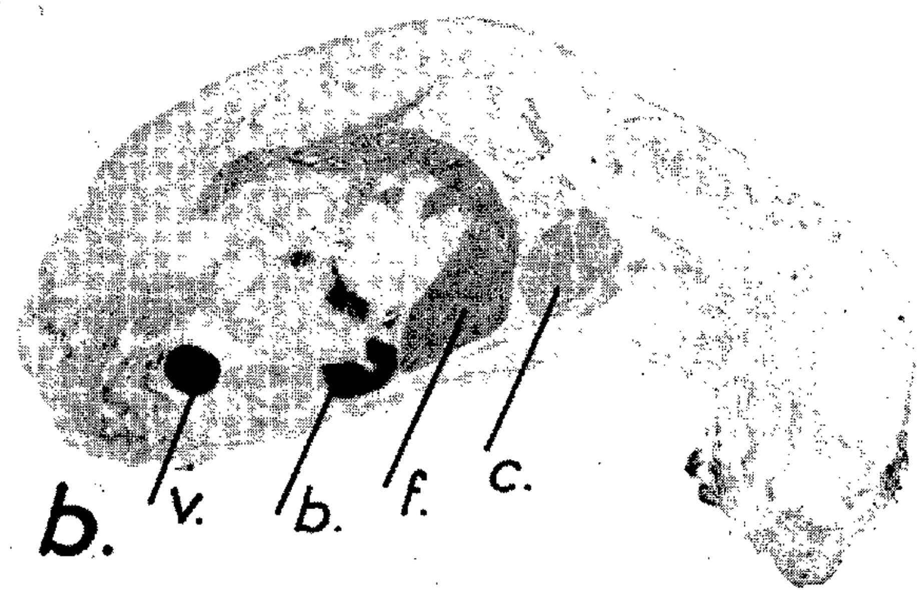
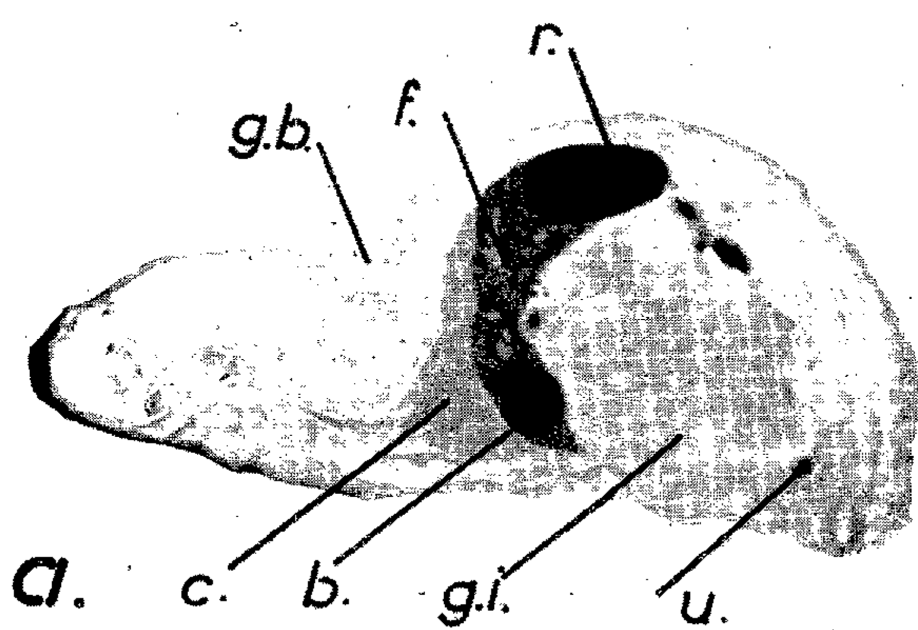


Fig. 2. — Sacrifice retardé de 1 h.



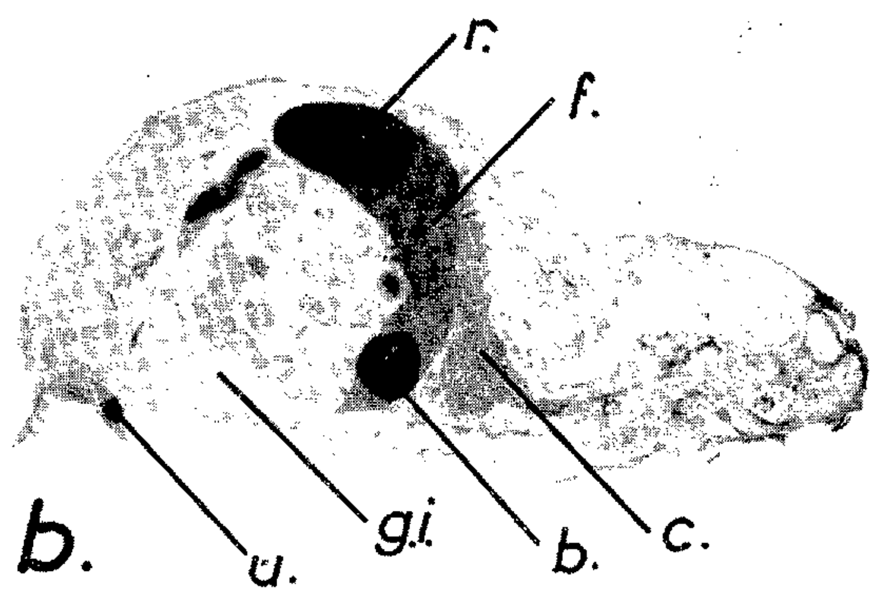


Fig. 3. — Sacrifice retardé de 4 h.

Résultats. — Le passage du *p*-cymène à travers la paroi pulmonaire est extrêmement rapide, dès la deuxième minute on peut déceler la pénétration dans l'organisme. L'imprégnation de l'animal croît en fonction du temps d'exposition aux vapeurs de l'hydrocarbure, comme le précise la détermination de la radioactivité totale excrétée qui, après conversion en poids est de 1, 3 et 4,5 mg, suivant une durée d'inhalation respective de 2, 5 et 10 mn.

Les autoradiographies obtenues après ces temps ne diffèrent entre elles que par l'intensité du noircissement, lequel est dû au *p*-cymène ^{14}C comme l'indique la comparaison des figures 1 *a* et 1 *b*. L'examen de coupes pratiquées aux temps de 5 et 10 mn montre que le composé marqué est très rapidement distribué par le sang qui est autant imprégné que les poumons. L'hydrocarbure se concentre dans les graisses du mésentère et de la peau, la graisse brune interscapulaire et le foie; sa répartition dans le système nerveux est hétérogène, la substance blanche étant plus imprégnée que la substance grise et, dans l'intestin, la muqueuse plus que la tunique musculaire. Le *p*-cymène est peu abondant dans les reins et les muscles, absent dans la bile et l'urine.

La mesure de la densité optique de ces autoradiographies permet une comparaison chiffrée de la concentration du radioisotope dans les organes [Ullberg ([3])] (tableau I).

TABLEAU I.

Concentration du p-cymène dans les organes de la Souris après une inhalation de 10 mn.

(Comparativement à la concentration sanguine prise égale à 100.)

Organe.	Concentration moyenne.	Concentrations extrêmes.
Sang	100	100
Graisse intestinale	650	500-850
Graisse brune interscapulaire	470	300-650
Foie	230	150-350
Cerveau (substance blanche)	170	145-190
Cerveau (substance grise)	58	50-70
Poumons	100	100
Muscles	15	10-20
Reins	65	45-70

Chez les animaux tués après une attente de 15 mn à 24 h, l'hydrocarbure subsiste dans les graisses pendant 4 h, (*fig.* 2 *a* et 3 *a*) tandis qu'apparaît une radioactivité fixe due aux produits non volatils provenant de la dégradation du *p*-cymène. Ces métabolites sont décelables 15 mn après l'exposition aux vapeurs radioactives, leur taux passe par un maximum vers la quatrième heure et décroît fortement après 8 h. Ces dérivés sont complètement éliminés en 24 h.

Les milieux ou organes les plus chargés au bout de 1 h sont le sang, le foie et la bile, le rein et la vessie (*fig.* 2 *b*). Après 4 h, les reins et l'urine sont les plus fortement radioactifs (*fig.* 3 *b*). L'élimination s'effectue par la bile, mais les matières fécales ne sont pas actives, ce qui, confirmé par des mesures, indique une réabsorption totale par l'intestin avec un cycle entérohépatique et un rejet définitif par l'urine.

Discussion. — La quantité de *p*-cymène résorbée par la voie pulmonaire est proportionnelle à la durée de l'exposition aux vapeurs de l'hydrocarbure, ce phénomène est immédiat et paraît attribuable à une simple diffusion.

La distribution dans l'organisme s'effectue par voie sanguine. L'intensité de l'imprégnation par l'hydrocarbure paraît liée à la teneur en lipides des tissus [(4), (5)], sauf pour le tissu hépatique. Le *p*-cymène est rapidement dégradé en dérivés non volatils qui apparaissent en premier dans le foie, ils sont excrétés par la bile, mais entièrement réabsorbés par la muqueuse intestinale.

Conclusion. — Le *p*-cymène, administré par voie pulmonaire à la Souris, est résorbé par diffusion et distribué dans l'organisme par le sang. Il se concentre dans le foie et les tissus riches en lipides. Il est dégradé en produits non volatils excrétés dans la bile mais entièrement réabsorbés par l'intestin et éliminés par l'urine.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) J. WEPIERRE et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2092.
(2) Y. COHEN et J. WEPIERRE, *Rapport C. E. A.* n° 2071, 1961.
(3) S. ULLBERG, *Acta Radiologica*, 1954, suppl. 118.
(4) H. J. DEUEL, *The lipids, their chemistry and biochemistry* (3 vol.), Interscience publishers, New-York and London, 1951.
(5) W. S. SPECTOR, *Handbook of biological data* (1 vol.), W. S. Saunders Co. Philadelphia and London, 1956.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris* et *Commissariat à l'Énergie atomique.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les antibiotiques d'origine microbienne.* Note (*) de M. **Jacques Kauffmann**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude préliminaire de trois antibiotiques thermostables produits par des bactéries isolées du sol, permet de penser que l'exploration du champ bactérien, notamment par l'utilisation de milieux à base d'extraits végétaux, mérite d'être reprise dans le but de compléter la gamme des antibiotiques connus.

La découverte de la tyrothricine par Dubos en 1939 (1) à partir d'une culture de *Bacillus brevis* fut le point de départ de recherches systématiques sur la production d'antibiotiques par les bactéries. De nombreuses souches, particulièrement de germes sporulés, isolés de différents milieux, furent étudiées durant la décade qui suivit la découverte de cet antibiotique. Une revue détaillée des résultats obtenus durant cette période a été publiée par H. W. Florey (2). Les antibiotiques, isolés à partir de culture de ces microorganismes, bien que possédant souvent des propriétés intéressantes (action bactéricide, spectre large, pas de résistance croisée avec les antibiotiques d'autre origine) sont toxiques. Leur emploi est ainsi limité à l'usage externe, rarement à la voie intestinale, exceptionnellement à la voie parentérale. Cette toxicité a orienté les recherches de ces dernières années presque exclusivement vers la prospection des champignons et surtout des Actinomycètes : source de tous nos antibiotiques majeurs. Chaque année encore de nombreux antibiotiques nouveaux sont isolés à partir de culture de *Streptomyces*. Les publications n'en mentionnent d'ailleurs qu'une faible partie. Une revue générale des antibiotiques produits par les Actinomycètes, ayant fait l'objet de publications, a été récemment décrite par Waksman et Lechevalier (3). Il n'en reste pas moins que la liste des antibiotiques majeurs (au nombre d'une vingtaine) est encore insuffisante pour combattre les infections provoquées par les petits virus et par les germes naturellement résistants ou devenus résistants à ces antibiotiques.

Richesse du sol en bactéries productrices d'antibiotiques. — Une revue des antibiotiques produits par les bactéries isolées du sol a été faite en 1949 par H. W. Florey (2). Les études sur ces antibiotiques ont été poursuivies par d'autres auteurs [(4), (5)]. C. L. Baldwin et ses collaborateurs (6) isolent 13 000 souches bactériennes à partir de 284 échantillons de terre et ne trouvent que 1 % de souches actives contre, au moins, un des 10 germes tests utilisés. M. Purkayastha et P. Nandi en 1960 (7) isolent 500 colonies antagonistes à partir de plaques de gélose peptonée glucosée ensemencée massivement avec des dilutions de terre : 62 % de ces souches se révélèrent actives contre, au moins, un des neuf microorganismes tests utilisés. Un tiers des antibiotiques sont thermostables. Aucun essai de purification n'a été entrepris sur eux.

Nos expériences ont porté sur 450 souches bactériennes isolées à partir de milieux de culture gélosés ensemencés avec différentes dilutions de terre prélevée sous climat tropical. Pour ces isolements nous avons utilisé des milieux minéraux glucosés, des milieux à base d'extraits végétaux (farine de soja, extrait de malt) et des milieux à base d'extrait de terre. Les souches, isolées, ont été ensemencées dans différents milieux de culture liquides : milieux minéraux glucosés, milieux à base d'extrait de levure, milieux à base d'extraits végétaux (farine de soja, extrait de malt, mélasse de betterave) et des milieux à base d'extrait de viande. Dans ces milieux nous avons recherché la production d'antibiotiques thermostables après 4, 7 et 12 jours de culture à 28°C en utilisant la technique des disques de papier. Ceux-ci étaient imprégnés de milieu préalablement autoclavé 15 mn à 115°C puis déposés sur plaque de gélose peptonée ensemencée dans la masse par les microorganismes tests : *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Sarcina lutea*. Dans ces conditions nous avons trouvé 23 % de souches produisant un antibiotique thermostable actif contre, au moins, un des microorganismes tests utilisés. Nous n'avons trouvé qu'une souche active contre *Ps. aeruginosa*. Les antibiotiques antistaphylocoques furent les plus nombreux. Les milieux les plus favorables pour la production d'antibiotiques ont été le milieu à base d'extrait de malt et de farine de soja et le milieu à base de mélasse de betterave et d'extrait de levure; dans 88 % des cas, l'activité antibiotique n'était décelée que sur ces deux milieux. Une faible modification de la composition du milieu peut favoriser ou inhiber cette production. En effet, nous avons constaté par exemple, une production intense d'un antibiotique par une souche sur milieu renfermant de l'extrait de malt et 1 % de farine de soja. Cette production n'a plus lieu sur le même milieu ne renfermant que 0,5 % de farine de soja bien que la croissance de la souche soit identique dans les deux milieux.

Études préliminaires de trois antibiotiques. — Afin de connaître les principales propriétés de quelques-uns de ces antibiotiques, nous en avons isolé trois sous forme de poudre non cristallisée. Deux sont produits par la même souche, sporulée, aérobie, sur milieu à base de mélasse de betterave et d'extrait de levure. Ils sont bactériostatiques même aux fortes doses. Le troisième antibiotique est produit sur milieu à base de farine de soja par une souche, non sporulée, anaérobie. Il est bactériolytique même aux faibles doses. Ces trois antibiotiques se sont révélés actifs sur les bactéries gram positifs, sur *Candida albicans* et sur certains champignons filamenteux à des taux situés entre 1 et 20 μg par centimètre cube de milieu. Leur spectre ainsi que leur mode d'extraction diffèrent de ceux de la bacitracine, de la tyrothricine et des polymyxines. Leur grande résistance à la température en milieu acide (2 h à 120° sans perte d'activité) les différencie des autres antibiotiques.

Les trois poudres injectées par voie sous-cutanée ([8]) se sont révélées atoxiques (toxicité aiguë) chez la souris à la dose de 2,5 g/kg. L'antibiotique bactéricide s'est révélé actif par voie sous-cutanée sur l'infection expérimentale à streptocoque de la souris. Des essais sont en cours pour obtenir le produit à l'état cristallisé et poursuivre sont étude pharmacologique.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) R. J. DUBOS, *J. Exper. Med.*, 70, n° 1, 1939.

([2]) H. W. FLOREY et coll., *Antibiotics*, 1, 1949.

([3]) S. A. WAKSMAN et H. LECHEVALIER, *The Actinomycetes*, 3, *Antibiotics of actinomycetes*, 1962.

([4]) K. GILLIVER, *Brit. J. Exper. Path.*, 30, 1949, p. 214.

([5]) L. BRILLIANTINE, *Antib. Chemo.*, 3, 1953, p. 1235.

([6]) C. L. BALDWIN, B. PETERS, C. NORTH et H. A. NASH, *Antib. Chemo.*, 5, 1955, p. 145.

([7]) M. PURKAYASTHA et P. NANDI, *Antib. Chemo*, 10, 1960, p. 242.

([8]) Les essais *in vivo* concernant la toxicité aiguë et l'activité sur les infections expérimentales de la souris, nous ont été communiqués personnellement par le Professeur Benazet.

(*Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer.*
80, *route d'Aulnay, Bondy, Seine.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude d'une endotoxine radioactive injectée à l'animal en parabiose*. Note (*) de MM. **Louis Chedid**, **Fernand Boyer**, Mlle **Monique Parant** et Mme **Françoise Pophillat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les mesures de la radioactivité, de la toxicité et de la précipitation du plasma par des anticorps spécifiques démontrent que l'endotoxine administrée à un parabionte se retrouve chez l'autre 3 h plus tard à des taux variant entre le 10e et le 20e de la dose injectée.

Il est bien établi que certaines substances (les hormones sexuelles, par exemple) ne traversent pas le pont parabiotique [(1), (2), (3), (4)]. Deux d'entre nous ont constaté qu'en injectant de la cortisone et de l'endotoxine à un parabionte, celui-ci survit alors que son partenaire succombe dans un grand nombre de cas (5). Dans le présent travail nous avons repris ce problème en utilisant une endotoxine radioactive (^{51}Cr).

La parabiose est réalisée suivant la technique de Bunster et Meyer (6) légèrement modifiée (5). Les globules rouges ont été marqués avec du ^{51}Cr ainsi que l'endotoxine extraite par la méthode de Boivin, de *Salmonella enteritidis* (variété Danysz). Les détails de ces manipulations figurent dans une Note précédente (7).

Les réactions de précipitation (« ring-test ») ont été réalisées avec des anticorps anti-O (sérum de cheval immunisé par *Salmonella typhi*). La recherche de la dilution limite de l'antigène est faite en mélangeant 0,2 ml de l'échantillon dilué à 0,2 ml de l'antisérum pur. Les tubes sont laissés à la température du laboratoire et la lecture est faite en 4 h.

En injectant l'endotoxine à un seul parabionte, on constate que le sang de son partenaire devient radioactif, toxique et qu'il est précipite par des anticorps spécifiques.

a. Expériences faites chez des rats mis en parabiose depuis une semaine. — 2 mg d'antigène sont injectés par voie intrapéritonéale au parabionte gauche. Sur neuf couples, tous les animaux gauches meurent entre 3 et 6 h, et dans sept cas, le partenaire meurt à moins de 1 h d'intervalle (parfois même en premier). Les deux droits survivants fortement intoxiqués, sont sacrifiés à la 6e heure. Sept témoins reçoivent une injection dans les mêmes conditions et sont sacrifiés 6 h plus tard à l'exception d'un seul qui a succombé auparavant.

Il faut admettre que l'endotoxine passe d'un parabionte à l'autre par voie sanguine et à doses continues. Afin d'évaluer la quantité réellement reçue par le parabionte à partir des taux retrouvés chez lui, des rats de même poids (environ 150 g), anesthésiés au nembutal, ont été perfusés par voie intrapéritonéale ou intraveineuse. L'antigène est alors injecté dans un volume de 2 ml à l'aide d'un appareil à perfusion pendant 3 h, après quoi les animaux sont sacrifiés. En se basant sur ces résultats (il

faut surtout tenir compte de la fixation hépatique) on peut admettre, si l'on a administré 2 mg à l'animal gauche, que le parabionte droit a reçu moins de 100 µg, environ 50 µg, c'est-à-dire 2,5 à 5 % de la dose. Il ne s'agit pas là d'un phénomène de perméabilité, mais de compétition entre la vitesse du passage du sang au niveau de l'anastomose et celle de la fixation de l'endotoxine par les cellules réticuloendothéliales de l'animal qui a reçu l'injection. En effet, les vaisseaux des parabiontes communiquent à plein canal comme on le constate en injectant des globules rouges marqués à l'un des partenaires. L'équilibre s'établit après 3 h environ si la greffe date de 8 jours.

	Dose injectée.	Sang.		Foie.	
		µg.	%.	µg.	%.
Parabionte gauche....	2 mg i. p.	223	11,2	458	22,9
Parabionte droit......	–	15,5	0,77	13,8	0,7
Témoins	2 »	184	9,2	476	23,8
Témoins (perfusion)..	0,2 »	29	14,5	7,8	3,9
	0,2 mg i. v.	30	15	67	33,5
	0,1 »	16,7	16,7	49,5	49,5

b. Injection d'endotoxine chez des souris mises en parabiose. — 27 couples mis en parabiose depuis 7 à 15 jours sont traités comme suit : les souris gauches ont reçu 1 mg d'endotoxine par voie intrapéritonéale 1 h après une injection sous-cutanée de 5 mg de cortisone. Cette hormone a été injectée à forte dose pour prolonger la survie et s'opposer au collapsus vasculaire. Les couples sont sacrifiés 30 mn, 1, 3, 6 et 24 h après l'injection.

On retrouve déjà après 30 mn de faibles doses de radioactivité dans le foie et dans le sang de l'animal droit. Ces taux augmentent progressivement sans jamais dépasser le 10e de la dose retrouvée chez le gauche. Cependant après 24 h, alors que la radioactivité du foie du gauche est de 325 µg (pour 23 µg chez le droit) la radioactivité du sang n'est que de 13 µg (pour 6 µg chez le droit). Ces taux moyens représentent un échange supérieur à celui constaté chez le Rat, ce qui n'est pas étonnant, compte tenu du volume sanguin plus petit chez la Souris.

Dans les expériences suivantes 11 couples de souris traités comme précédemment, sont sacrifiés après 3 h.

1° Le taux de radioactivité moyen par millilitre de plasma est équivalent à 8,5 µg chez le droit et à 135 µg chez le gauche. Il faut noter d'ailleurs que la radioactivité sanguine se trouve entièrement dans le plasma, ce qui est un argument en faveur du fait que le chrome est resté fixé sur l'endotoxine.

2° On obtient un « ring-test » positif avec les plasmas des animaux droits à des dilutions 5 à 10 fois plus faibles qu'avec ceux des gauches (en moyenne 1/40e et 1/250e). Il existe donc un rapport entre la radio-

activité et la réaction de précipitation. Cependant, s'il faut au moins 1 μg d'endotoxine diluée dans l'eau pour obtenir une réaction positive, il suffit de l'équivalent en radioactivité de 0,5 μg avec le plasma de l'animal gauche, et de 0,2 μg avec le plasma de l'animal droit. Cette différence s'explique peut-être par le fait que l'antigène réagit davantage parce que plus dégradé.

3° 90 souris surrénalectomisées depuis trois jours reçoivent par voie intraveineuse 0,2 ml du mélange des plasmas des animaux droits ou gauches dilué de manière à contenir les mêmes doses de radioactivité. 24 souris témoins également surrénalectomisées reçoivent l'endotoxine diluée dans de l'eau physiologique aux doses suivantes : 2, 1/2, 1/10 et 1/50 de microgramme. La mortalité est relevée en 24 h. Aux deux plus fortes doses, toutes les souris sont mortes et toutes survivent au 1/50 de microgramme. Au 1/10 de microgramme il y a 30 % de survivants avec le plasma du parabionte gauche, et 55 % avec celui du droit. Ces résultats démontrent que les plasmas des animaux droits sont toxiques. Le rapport entre la toxicité et la radioactivité est sensiblement le même pour les deux plasmas.

La faible dose, environ 5 à 10 %, qui traverse le pont parabiotique, suffit-elle à tuer le partenaire ou existe-t-il une substance toxique libérée à partir de l'organisme de l'animal qui a reçu l'endotoxine ? Des expériences faites avec des parabiontes hypophysectomisés ont été réalisées pour tenter de répondre à cette question [8].

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) J. G. FINERTY, *Physiol. Rev.*, 32, 1952, p. 277.
(2) T. MIYAKE, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 534 et 546.
(3) B. HÖLSCHER et D. VAN FOSSAN, *Amer. J. Physiol.*, 179, 1954, p. 495.
(4) B. HÖLSCHER, *Z. Vitam. Hormon. Fermentforsch.*, 11, 1960-1961, p. 364.
(5) L. CHEDID et F. BOYER, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1014.
(6) E. BUNSTER et R. K. MEYER, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 496.
(7) L. CHEDID et M. PARANT, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 170.
(8) A paraître aux *Annales de l'Institut Pasteur*.

SÉROLOGIE. — *Précipitation sélective des lipoprotéines sériques de faible densité par l'héparine en présence du chlorure de magnésium et de saccharose.* Note (*) de M. **Meier Burstein**, présentée par M. Léon Binet.

Dans un sérum à jeun additionné de saccharose (100 g/100 ml) et de chlorure de magnésium (0,1 M) l'héparine, à la concentration de 1 p. 2 000, flocule les lipoprotéines de faible densité (β-lipoprotéines) qui flottent après centrifugation à 6 000 t/mn. Cette floculation sélective et réversible permet d'isoler par une technique simple les β-lipoprotéines non dénaturées, dépourvues d'impuretés protidiques décelables à l'électrophorèse de zone et à l'immunoélectrophorèse.

Nous avons montré précédemment [1] que l'adjonction au sérum de Cl_2Ca ou de Cl_2Mg et de certains polysaccharides sulfatés, comme le sulfate de dextran de poids moléculaire d'environ 8 000, entraîne la précipitation sélective et réversible de l'ensemble des lipoprotéines de faible densité, c'est-à-dire des β-lipoprotéines et des chylomicrons. Dans le cas de l'héparine, seuls les chylomicrons floculent [2]; pour insolubiliser les β-lipoprotéines il est nécessaire de réduire la force ionique du sérum par dialyse contre l'eau distillée [3]. Or, des recherches ultérieures nous ont montré que dans un sérum riche en saccharose les β-lipoprotéines floculent sans dialyse préalable.

Isolement des β-lipoprotéines du sérum humain. — A 200 ml de sérum clair (adultes normaux à jeun) on ajoute 200 g de saccharose et, après redissolution (volume : 320 ml), 16 ml d'une solution de Cl_2Mg 2 M(0,1 M) et 3,20 ml d'une solution d'héparine à 5 p. 100 (1 p. 2 000). Le mélange s'opacifie dans les minutes qui suivent; on attend environ 20 mn et l'on centrifuge 1 h (centrifugeuse Jouan non refroidie; quatre tubes de 45 ml munis d'un couvercle; 6 000 t/mn; *g* moyen : 3 950). Les lipoprotéines insolubilisées remontent à la surface sous forme d'une épaisse pellicule jaune qu'on décolle facilement. On jette le sous-nageant parfaitement clair et l'on réunit l'ensemble des pellicules dans un seul tube. On recentrifuge 3-4 mn pour entraîner les pellicules au fond et l'on aspire avec une pipette Pasteur le sérum retenu entre la couche des β-lipoprotéines et le fond du tube.

On verse dans le tube 2 ml d'une solution de citrate de sodium à 10 p. 100 et 1 ml d'une solution de ClNa à 20 p. 100; le tube est plongé dans un bain-marie à 37°C et les β-lipoprotéines passent lentement en solution; on ajoute 200 ml d'eau distillée tamponnée avec du *tris* à pH 7,50 (ClNa à 1 p. 1000) et l'on reprécipite la totalité des lipoprotéines par 3 ml d'une solution de $MgCl_2$ 2 M (003 M). On attend 15 mn et l'on centrifuge 30 mn à 10 000 t/mn.

On sépare ainsi les β-lipoprotéines qui se déposent au fond et un surnageant clair qui ne se trouble ni par excès d'héparine, ni par excès de $MgCl_2$.

On redissout et l'on reprécipite encore une ou deux fois afin d'éliminer les protéines sériques retenues par les lipoprotéines insolubilisées. On redissout enfin le précipité dans 2 ml d'une solution de citrate à 10 p. 100 (volume total : 7 à 10 ml) et l'on dialyse à 4°C, d'abord contre ClNa à 9 p. 100 tamponné avec du *tris* à pH 7,70 pour se débarrasser du citrate, et ensuite, dans le même sac, contre une solution de $BaCl_2$ à 5 p. 100 dans l'eau distillée. L'héparine précipite sous forme d'un sel de baryum insoluble surtout à froid. Le surnageant séparé après centrifugation à 4°C est dialysé contre du ClNa à 9 p. 1000 tamponné à pH 7,70 pour éliminer le Cl_2Ba. La solution de β-lipoprotéines, pratiquement dépourvue d'héparine, est fortement colorée en jaune et peut renfermer jusqu'à 150 g de lipides par litre. L'électrophorèse sur papier et sur gel d'amidon ainsi que l'immunoélectrophorèse montrent l'absence des α-lipoprotéines et ne permettent pas de mettre en évidence des impuretés protidiques.

L'analyse chimique a donné les résultats suivants : protides/protides + lipides 17 à 20 p. 100; stéroles + stérides/lipides 51 à 57 p. 100, phospholipides/lipides 23,5 à 27 p. 100.

Notons les points suivants :

L'élimination des β-lipoprotéines est pratiquement complète, l'antisérum spécifique ne permet pas de déceler de β-lipoprotéines dans le sous-nageant séparé après la première centrifugation.

La floculation des β-lipoprotéines semble sélective; un sérum dialysé contre l'eau distillée tamponné à pH 7,60, et dont les β-lipoprotéines ont été précipitées par l'héparine en présence de $MgCl_2$, ne donne aucun trouble après adjonction de saccharose.

Le sérum débarrassé de β-lipoprotéines reste clair à 20 et à 4°C; il ne se trouble ni par acidification, ni par excès d'héparine ou de $MgCl_2$.

Le taux minimal de Cl_2Mg compatible avec la floculation et la totalité des β-lipoprotéines est d'environ 0,02 M; toutefois, avec une concentration supérieure (0,1 M) la remontée s'effectue plus facilement.

Le taux minimal d'héparine est d'environ 1 p. 4 000; au-dessous la floculation est incomplète et le sous-nageant clair séparé après centrifugation se trouble avec un excès d'héparine; avec une concentration de 1 p. 20 000 seules les lipoprotéines de très faible densité (sf élevé) floculent; on peut ainsi sous-fractionner les β-lipoprotéines.

L'excès de ClNa (1 p. 100) empêche la floculation.

Dans un tube non centrifugé les β-lipoprotéines remontent spontanément dans les heures qui suivent; la remontée est plus rapide à 37°C.

Lorsqu'on remplace le Cl_2Mg par Cl_2Ca les β-lipoprotéines floculent mais remontent moins bien après centrifugation.

En présence de saccharose les lipoprotéines précipitées montent à la surface; en son absence elles se déposent au fond; ceci tient à la densité du milieu.

Lorsqu'on utilise à la place de l'héparine le sulfate de dextrane (P. M. 8 000) ou le *tréburon* (sulfate de l'acide polygalacturonique) et le *manuronate* (sulfate de l'acide polyanhydromannuronique) la floculation des β-lipoprotéines nécessite une concentration de 1 p. 5 000 ([4]), le taux minimal de $MgCl_2$ étant 0,02 M. Or, en l'absence de saccharose ce taux est d'environ 2 p. 1000 pour les polyanions et 0,1 M pour le $MgCl_2$. Le saccharose permet ainsi de réduire considérablement le taux des polyanions et des cations. Dans un sérum à forte concentration en saccharose les β-lipoprotéines se comportent comme dans un milieu à très faible force ionique dépourvu des protéines; en effet, dans ce cas également, il suffit d'un très faible taux de polyanions et de cations.

Les β-lipoprotéines non précipitées flottent à la surface à la densité 1 063 après une ultracentrifugation de 20 h avec une accélération de 100 000 *g* ([5]). La floculation réversible dans les conditions décrites permet de réduire considérablement la durée de la vitesse de centrifugation.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) M. BURSTEIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527.

([2]) M. BURSTEIN et J. SAMAILLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 664.

([3]) M. BURSTEIN et J. SAMAILLE, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 83.

([4]) Avec une concentration beaucoup plus forte on flocule une partie des α-lipoprotéines.

([5]) O. M. DE LALLA et J. W. GOFMAN, in *Meth. Bioch. Anal.*, 1, 1959, p. 455.

(*Centre National de Transfusion sanguine.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunochimique de la levane-sucrase de* B. Subtilis. *Propriétés du système enzyme-antienzyme.* Note (*) de M[lle] **Yvonne Joyeux** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le point d'équivalence est établi confirmant l'existence d'un système spécifique lévane-sucrase (L. S.) - anti-L. S. L'activité enzymatique est partiellement inhibée par l'antisérum; la précipitation n'est inhibée ni par le substrat, ni par le lévane accepteur, ce qui indique l'indépendance des emplacements actifs et antigéniques. Aucune protéine constitutive ne présente de parenté immunologique avec la L. S.

Nous avons déjà mis en évidence la formation d'anticorps anti-L. S. (1). Les préparations enzymatiques et les sérums de lapins immunisés que nous utilisons ici sont les mêmes que ceux qui ont été décrits précédemment.

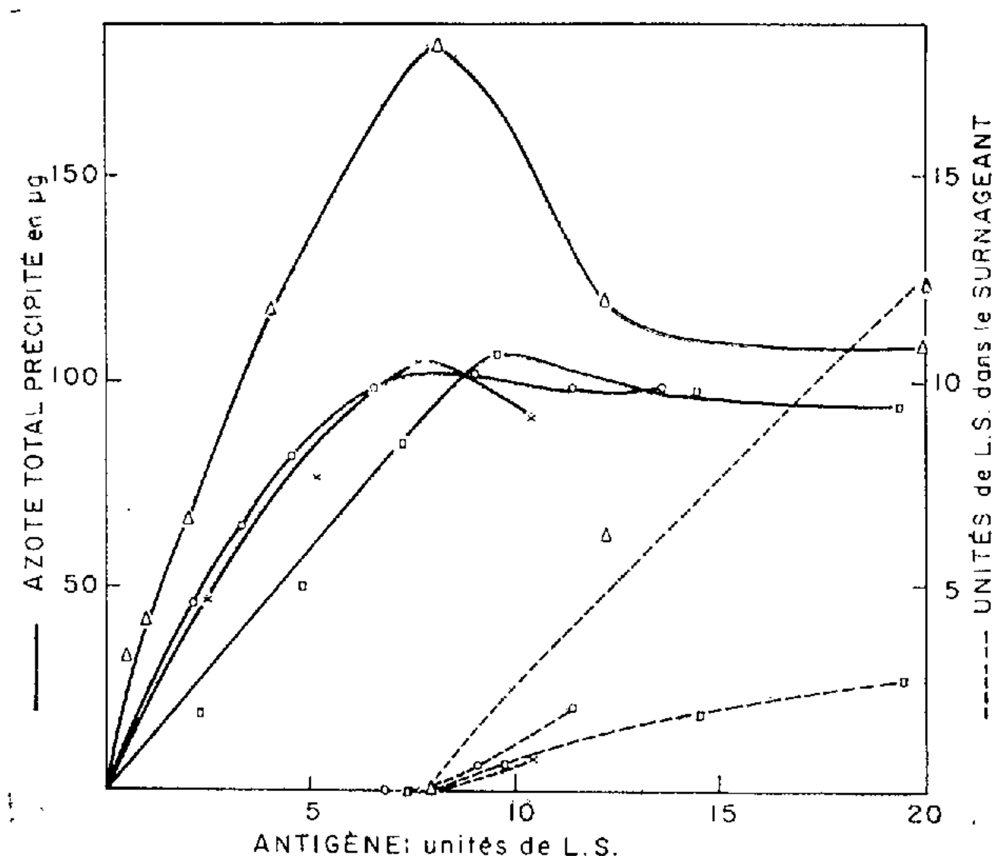
Méthodes. — Le point d'équivalence est déterminé par la méthode d'Heidelberger et Kendall (2) où l'antisérum est en quantité constante (0,2 ml) et l'antigène L. S. en quantité variable de 0,5 à 40 unités (3). Après 30 mn à 37° et 48 h à + 4°, les précipités sont centrifugés et conservés pour les dosages d'azote; dans les liquides surnageants, on estime l'activité enzymatique résiduelle.

L'azote est dosé par la méthode de Folin-Ciocalteu (4).

L'activité enzymatique est déterminée dans les conditions standard et exprimée en unités de L. S. (5).

Résultats. — 1° *Point d'équivalence.* — Il correspond à la quantité maximale d'enzyme, exprimée en unités, précipitée par une quantité déterminée d'un antisérum. La courbe représentant les quantités de précipités obtenus (exprimés en azote) en fonction de la quantité d'antigène, présente plusieurs maximums lorsqu'on utilise des sérums provenant d'immunisation avec une L. S. partiellement purifiée (sérums anti-I) et des préparations de L. S. incomplètement purifiées (stades *b* et *c*) comme antigènes. Le premier de ces maximums correspond au système L. S.-.anti-L. S. Ces mêmes sérums, employés avec une préparation purifiée par passage sur colonne de Deae (stade *d*) donnent un seul maximum correspondant au système L. S. - anti-L. S. (*fig.*). Les sérums provenant d'immunisation avec une préparation purifiée de L. S. (sérum anti-II) donnent avec les préparations purifiées ou non de L. S. un seul maximum indiquant ansi la présence d'un seul anticorps anti-L. S. La figure montre que le point d'équivalence est le même pour quatre préparations de L. S. au stade *d* : il se situe entre 7 et 8 unités pour 0,2 ml de sérum anti-I. La courbe 1, obtenue avec la préparation d'activité spécifique la plus élevée donne un sommet bien défini correspondant à la quantité maximale d'azote précipité; les courbes 2, 3 et 4 présentent une quantité maximale plus faible d'azote précipité et un plateau pour les courbes 2 et 4. Ceci peut être interprété par la présence d'une impureté très liée à l'enzyme ou d'un polymère de celui-ci (6).

2° *Inhibition de l'activité enzymatique par l'antisérum.* — Elle est évaluée dans les conditions de l'équivalence : des échantillons d'une première série sont mis à incuber avec agitation 30 mn à 37°, puis conservés 24 h à + 4°; ceux d'une deuxième série sont incubés avec agitation 60, 30 et 10 mn à 37°; dans une troisième série la L. S. et l'antisérum sont mélangés au



1. Δ—Δ : AS = 2 400; 2. O—O, 3. ×—×, 4. □—□ : AS env. 1 500.

moment du dosage. L'activité L. S. est estimée sur des parties aliquotes, non centrifugées, de ces trois séries. L'inhibition est calculée par rapport à des témoins où l'antisérum est remplacé par du sérum non immun. Le tableau I donne quelques résultats de l'inhibition obtenue avec les sérums anti-I et anti-II et différentes préparations de L. S. au stade *d*. On observe une inhibition partielle atteignant en moyenne 30 à 40 % de l'activité initiale, qui n'augmente pas avec le temps d'incubation.

TABLEAU I.

Séries	1re.	Temps d'incubation à 37° 2e.			3e.
Antisérums.	30 mn à 37° 24 h à + 4°.	60 mn.	30 mn.	10 mn.	
I	–	–	50	58	38
	–	–	30	–	35
II	25	30	–	–	35
	56	15	–	–	56
	–	18	–	–	37
	–	35	–	–	44

Les chiffres expriment le pourcentage d'inhibition de l'activité enzymatique.

Si d'autre part on centrifuge le précipité antigène-anticorps, obtenu dans les conditions de l'équivalence après 30 mn d'incubation à 37° et le remet en suspension pour la mesure de l'activité enzymatique, celle-ci est

inhibée à 75 %. Il n'y a pas d'activité dans le surnageant. On peut penser que la différence d'inactivation est due à la difficulté de remise en suspension homogène du précipité. L'inhibition n'est jamais totale. Cette inhibition partielle peut s'expliquer par l'indépendance des emplacements responsables de l'activité et de l'antigénécité et par le faible poids moléculaire du substrat ([7]).

3° *Action du saccharose et du lévane sur la précipitation de l'antigène par l'antisérum.* — Du saccharose ou du lévane de P. M. 60 000, à la concentration 5.10^{-1} M, sont ajoutés au système enzyme-antienzyme, dans les conditions de l'équivalence (L. S. au stade *d*). Après 30 mn à 37° et 48 h à + 4°, les précipités centrifugés sont estimés pour leur teneur en azote (tableau II).

TABLEAU II.

Expériences.	Témoins.	+ saccharose.	+ lévane.
N° 1	144	180	159
N° 2	129	138	123

Les nombres expriment l'azote total des précipités en microgrammes.

Le substrat ou le lévane initiateur n'inhibe donc pas la formation du complexe L. S. - anti-L. S., ce qui confirme l'indépendance des emplacements actifs et antigéniques.

4° Nous avons recherché s'il existait dans les bacilles non induits une protéine ayant une parenté antigénique avec la L. S., qu'il s'agisse soit d'un système équivalent à Pz-Gz de *E. coli* ([8]), soit d'un précurseur comme dans le cas de l'α-amylase de *B. subtilis* ([9]). Nous avons préparé par sonation au raythéon un extrait brut de *B. subtilis* cultivé sur glucose. Le sérum anti-II ne donne pas de précipité avec cet extrait. Il n'y a donc pas dans les bactéries non induites de protéine ayant une parenté antigénique avec la L. S.

(*) Séance du 9 juillet 1962.
([1]) Y. JOYEUX et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2880.
([2]) M. HEIDELBERGER et F. E. KENDALL, *J. exp. Med.*, 50, 1929, p. 809.
([3]) R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1745.
([4]) O. FOLIN et C. CIOCALTEU, *J. Biol. Chem.*, 73, 1927, p. 627.
([5]) R. DEDONDER et C. PEAUD-LENOËL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 483.
([6]) E. V. KABAT et M. M. MEYER, *Exper. Immunochem.*, 2e éd. 1961, p. 374.
([7]) B. CINADER, *Ann. Review of Microbiology*, 11, 1957, p. 371.
([8]) M. COHN et A. M. TORRIANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 280.
([9]) A. YOSHIDA et T. TOBITA, *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 513. A. YOSHIDA, T. TOBITA et J. KOYAMA, *Biochim. Biophys. Acta*, 44, 1960, p. 388.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une façon presque constante sur des tiques de l'Est de la France de l'antigène du groupe boutonneux pourpré et isolement de souches.* Note (*) de MM. **Paul Giroud**, **Marcel Capponi**, Mme **Nicole Dumas**, MM. **Jacques Colas Belcour** et **Robert Masson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La constatation de réactions sérologiques positives très fréquentes dans des régions où les infections du groupe boutonneux pourpré n'avaient jamais été signalées, et au cours de syndromes les plus divers, nous a amenés à mettre en évidence *R. conori* sur *Dermacentor reticulatus, Dermacentor marginatus* et *Ixodes ricinus* prélevés sur des animaux domestiques.

Une centaine de tiques qui provenaient d'une région d'élevage, boisée, avec étangs, et lieu de migration sont réparties en 12 lots dont 1 de *Dermacentor reticulatus* (Fabricius 1794) [= *D. pictus* Hermann, 1804], provenant d'ovins, 7 de *Dermacentor marginatus* (Sulzer, 1776), provenant d'ovins, bovins et caprins, 4 d'*Ixodes ricinus* (L., 1758) provenant de bovins, chiens ou chats, ont été examinées après broyage, soit directement, soit après élimination des intestins.

Avec *Dermacentor reticulatus*, les frottis permettent de voir de petits bâtonnets colorés en rouge au Macchiavello. Avec *Dermacentor marginatus*, 3 lots sur 7 contiennent, soit des petits bâtonnets, soit des éléments en points. Dans les autres, on ne met rien en évidence. Avec *Ixodes ricinus*, dans les 4 lots, on voit des éléments semblables à des rickettsies.

Pour certains lots, on a fait non seulement le Cobaye et la Souris, mais aussi le Lapin inoculé dans la peau pour suivre les réactions locales spécifiques et la courbe sérologique. Suivant les résultats obtenus, des mérions, des œufs incubés ont été inoculés puis les produits virulents furent desséchés.

Seul le lot provenant de *Dermacentor reticulatus* prélevé sur des moutons a provoqué des nodules et des nécroses dans la peau du Lapin démontrant le haut degré d'infection des tiques.

Chez le Cobaye, les hyperthermies étaient le plus souvent minimes et pouvaient succéder à une longue incubation. Aucune des souches n'a provoqué de réactions scrotales; par contre, on mettait quelquefois en évidence un exsudat important au niveau des vaginales.

Le mérion a présenté une fois seulement une légère réaction scrotale et très souvent un exsudat de la vaginale dans les frottis duquel, on pouvait mettre en évidence des éléments bacilliformes épais, bien colorés, souvent intranucléaires, spécifiques du groupe boutonneux pourpré.

Les souris inoculées par voie nasale présentent au cours des passages une culture locale d'éléments rickettsiens, s'accompagnant aussi parfois d'éléments de type bactérien. Les passages peuvent s'effacer au cours des filiations pulmonaires souris comme l'un de nous l'a vu déjà depuis long-

temps pour ce même groupe avec R. Panthier au cours des passages cobaye-péritoine-péritoine.

La sérologie a été faite surtout sur cobayes, ceux-ci répondant toujours de façon plus spécifique que le Lapin.

Sérologiquement, les lapins, cobayes ou mérions examinés, soit au 20e jour soit au 30e jour, ou à d'autres moments, ont présenté des réactions sérologiques positives surtout sur la souche Y.9 de *R. conori* venant de *Rhipicephalus sanguineus* de Tunisie et conservée pendant 11 années par passages œuf-œuf, et sur la souche H.24 isolée sur *Dermacentor marginatus* prélevée sur une vache du Centre de la France (Allier) et conservée sur œuf depuis deux années.

De plus, deux lots de *Dermacentor marginatus* provoquaient aussi des anticorps vis-à-vis de *R. burneti.* Un lot d'Ixodes prélevé sur un chat provoquait des anticorps seulement vis-à-vis de *R. burneti.* Un des lots d'Ixodes venant lui aussi d'un chat provoquait des anticorps sur *R. burneti* et sur la souche H.24, et un autre provenant du chien, des anticorps sur les souches épidémique et boutonneuse.

On a pu donc dans la période printannière, à partir de tiques prélevées sur ovins, bovins ou caprins de l'Est de la France, isoler des souches dont les caractères morphologiques, sérologiques et le lieu de culture (culture intranucléaire), les classent indubitablement dans le groupe boutonneux pourpré.

Pour certaines, au cours des passages, on a assisté à une véritable régression du pouvoir pathogène, comme si la sélection des éléments virulents ne pouvait être réalisée, comme nous l'avons depuis longtemps affirmé, que par des passages discontinus : culture intensive-stockage à basse température.

Les passages par voie intranasale peuvent faire disparaître la faculté que possèdent ces rickettsies de cultiver à l'intérieur des noyaux et aussi faire diminuer la virulence de la souche.

Enfin, on constate aussi quelquefois des réactions légèrement positives sur les souches épidémiques et murines comme si l'éventail antigénique lui aussi pouvait varier.

Le fait que ces parasites puissent se gorger sur l'Homme et, la présence chez eux d'un agent pathogène permettent d'expliquer les réactions sérologiques de sujets vivant dans des régions situées en dehors de zones connues dans la distribution du groupe boutonneux pourpré.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUILLET 1962

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **HANS VON EULER**, Correspondant de l'Académie, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Gabriel Bertrand*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le Comité exécutif du **TENTH PACIFIC SCIENCE CONGRESS** adresse une série de Publications.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Précis de la Défense des Végétaux.*

2° ERICH HINTZSCHE. *Gabriel Gustav Valentin* (1810-1883). *Versuch einer Bio-und Bibliographie.* — *Einige kritische Bemerkungen zur Bio- und Ergographie Albrecht von Hallers.*

3° University of Texas M. D. Anderson Hospital and tumor Institute. *The molecular basis of neoplasma. A collection of papers presented at the fifteenth annual symposium on fundamental cancer research*, 1961.

4° Academia Republicii populare Romîne. ION PREDA. *Studiul geologic al regiunii Roşia-Meziad (Muntii Padurea Craiului).*

5° Id. RUXANDRA HOLBAN. *Sîngele şi glandele endocrine.*

6° Id. Institutul de matematică. Seminar O. Onicescu. *Algebre Lie*, de I. CUCULESCU.

Il signale également trois Ouvrages multicopiés :

Academia Republicii populare Romîne. Institutul de matematică. Seminar S. Stoilow. 1959-1960. *Teoria potentialului pe suprafete riemanniene.* Expuneri tinute de N. BOBOC, C. CONSTANTINESCU şi A. CORNEA.

Id. Seminar M. Nicolescu. 1959-1960. *Teoria spectrală în algebre Banach (necomutative) axată pe notiunea de rezolventă.* Expuneri ţinute de C. Foiaş.

Id. Comisia de automatizări. Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate. Gr. C. Moisil. *Circuite cu tranzistori.* II.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Pruvost**, dont les pouvoirs étaient expirés, est désigné à nouveau pour faire partie, au nom de l'Académie, du Comité du Fonds **Charles Doolittle Walcott** de la **National Academy of sciences de Washington.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction des électrons sous des tensions atteignant* 1200 kV. Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Louis Durrieu**.

Les auteurs ont effectué des recherches sur la diffraction avec des tensions atteignant 1200 kV. Ils présentent les premiers résultats obtenus, d'abord en diffraction, puis en microdiffraction, à l'aide de leur grand microscope électronique. Ils utilisent une méthode qui permet d'imprimer sur l'image de l'objet l'aire sélectionnée dont on obtient le diagramme en microdiffraction.

L'utilisation de tensions très élevées pour l'étude de la diffraction électronique a déjà fait l'objet de divers travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de : G. Möllenstedt (1), G. I. Finch, H. C. Lewis et D. P. D. Webb (2); M. Papoular (3); B. Tadano, Y. Sakaki, S. Maruse et N. Morito (4); H. Watanabe, S. Nagakura et N. Kato (5); V. I. Kasatotchine, V. M. Loukianovitch, N. M. Popov et K. V. Tchmoutov (6); I. Birkes et I. Demeter (7).

En opérant avec des électrons de grande énergie, on bénéficie des principaux avantages suivants :

1° Il est possible de traverser des objets d'épaisseur et de densité plus grandes.

2° L'intensité du fond continu décroît; il en résulte un contraste plus grand de la figure de diffraction.

3° L'élargissement des anneaux de diffraction, dû à l'interaction des électrons avec l'objet observé, diminue.

4° L'intensité des faisceaux diffractés étant plus grande, le nombre des informations enregistrées sur une plaque, dans des conditions d'observation données, est plus élevé.

Cette Note a pour but de présenter les premiers résultats que nous avons obtenus en diffraction et en microdiffraction sous des tensions atteignant 1 200 kV.

Le diffractographe. — Le microscope à haute tension, déjà décrit dans ces colonnes (8), a été utilisé comme diffractographe moyennant quelques modifications que nous allons exposer. Indiquons d'abord que ce microscope fonctionne quotidiennement sous un million de volts, et a même été utilisé jusqu'à 1 200 kV.

Voici une description sommaire de l'instrument.

Le diffractographe (*pl.* I *a* et II) est muni de deux lentilles électroniques magnétiques L_1, L_2.

L_1 joue le rôle de condenseur : le faisceau d'électrons est concentré sur une ouverture de diamètre convenablement choisi. En réalité, il y a trois diaphragmes de platine, D_1, percés de trous dont les diamètres respectifs sont : 10, 20 et 30 μ.

L'objectif L_2, muni d'un diaphragme d'ouverture D_2, sert à former sur l'écran d'observation E, ou la plaque P, une image de D_1 agrandie deux fois.

L'objet diffractant O se trouve placé sous l'objectif, à 391 mm du centre de l'entrefer. Sa distance à la plaque photographique est L = 1 034 mm.

Les figures de diffraction peuvent être observées sur l'écran E au moyen du viseur Vi, de grossissement 4.

Nous avons prévu une protection supplémentaire des électrons contre l'action du champ magnétique terrestre et de champs parasites éventuels. Elle est réalisée au moyen de tubes en mumétal (T, T, T, T) convenablement répartis sur le parcours des électrons, depuis le condenseur jusqu'à la plaque photographique.

Un joint souple en cuivre, C, relie l'appareil au tube accélérateur; celui-ci peut être fermé à sa partie inférieure par une vanne V.

Diagrammes de diffraction. — La planche III représente une série d'anneaux de diffraction de l'or observés sous des tensions de 300 (*a*) et 1 000 kV (*b*). Pour cette dernière tension, on peut compter sur la plaque plus de 50 anneaux.

La figure 1 reproduit l'enregistrement densitométrique, suivant un rayon $z'z$, des anneaux d'or photographiés sous 1 000 kV. Les densités optiques dans les diverses régions de la plaque ayant des valeurs assez différentes, il a fallu opérer avec trois sensibilités de l'appareil enregistreur.

Fig. 1.

Les trois parties de la figure obtenue dans ces conditions sont données côte à côte. On a fait en sorte que le dernier anneau enregistré dans chacune des courbes apparaisse dans la courbe suivante. Cet enregistrement est

surtout destiné à montrer la richesse du diagramme : il met en évidence la présence d'un très grand nombre d'anneaux.

La photographie *a* de la planche IV est la figure de diffraction d'une lame monocristalline d'or de 1 000 Å d'épaisseur. Celle-ci a été obtenue par évaporation dans le vide et orientation sur la face clivée d'un cristal de chlorure de sodium porté progressivement, en 30 mn, à 400°C.

La figure *b* de la planche IV correspond à une lame d'or qui présente deux inclinaisons différentes.

Enfin, nous avons pu prendre, avec des lames de mica, des photographies de lignes de Kikuchi. L'épaisseur de la lame de mica employée pour obtenir le cliché de la *pl.* V a été déterminée par voie optique ; elle a pour valeur : $e = 1{,}3\ \mu$.

Les temps de pose afférents à ces divers clichés varient, suivant la tension utilisée, de 5 à 35 s.

L'intensité du faisceau d'électrons est de 0,5 μA.

Microdiffraction. — Nous avons monté sur le grand microscope électronique du Laboratoire un dispositif au moyen duquel il est possible d'obtenir les diagrammes de microdiffraction des régions sélectionnées dans l'objet.

Si l'on se réfère à la coupe du microscope qui figure dans une de nos communications antérieures ([8]), on peut voir (*pl.* I, *b*) que l'objectif O et la lentille intermédiaire I sont séparés par une pièce destinée à permettre le pompage dans la partie centrale de la colonne de l'instrument. Dans cette chambre de pompage, se trouvait également un écran fluorescent F, percé d'un trou de 5 mm de diamètre pour le passage du faisceau d'électrons. Sur cet écran, se formait la première image donnée par l'objectif.

Cette partie du microscope a été remplacée par une autre, M (*fig.* 2), qui porte le dispositif mécanique destiné au travail en microdiffraction, ainsi qu'un écran fluorescent escamotable F′ et un hublot en verre H.

A la partie inférieure du tube métallique T on peut voir deux diaphragmes A_1, A_2, maintenus en place par une coiffe métallique *c*, vissée sur T. A_1 est percé d'un large trou de 3 mm de diamètre. A_2 est le diaphragme de sélection en platine ; il porte selon les cas une ouverture circulaire de 10 ou 5 μ.

Quand on veut opérer en microscopie électronique, on dispose A_1 dans l'axe du faisceau.

Pour passer en microdiffraction, on substitue le diaphragme A_2 au diaphragme A_1.

Ceci peut se faire très rapidement en utilisant une vis V (*fig.* 2) à pas rapide, manœuvrée par la poignée E. Le réglage fin de la position du diaphragme de sélection est assuré par deux commandes micrométriques disposées à 90°. Une seule, C, est représentée sur le schéma de cette chambre de pompage.

Il importe de s'assurer que les deux conditions suivantes sont *rigoureusement* remplies :

1° Le plan du diaphragme de sélection A_2 est le conjugué du plan de la plaque photographique par rapport au système optique formé par le projecteur P et la lentille intermédiaire I.

2° La première image donnée par l'objectif se forme dans le plan du diaphragme de sélection A_2.

Pour réaliser ces deux conditions, il faut déterminer d'abord avec précision la valeur du courant de la lentille intermédiaire qui donne sur l'écran final E une image nette du diaphragme de sélection. Le courant de la lentille projecteur est fixé d'après le grandissement total désiré.

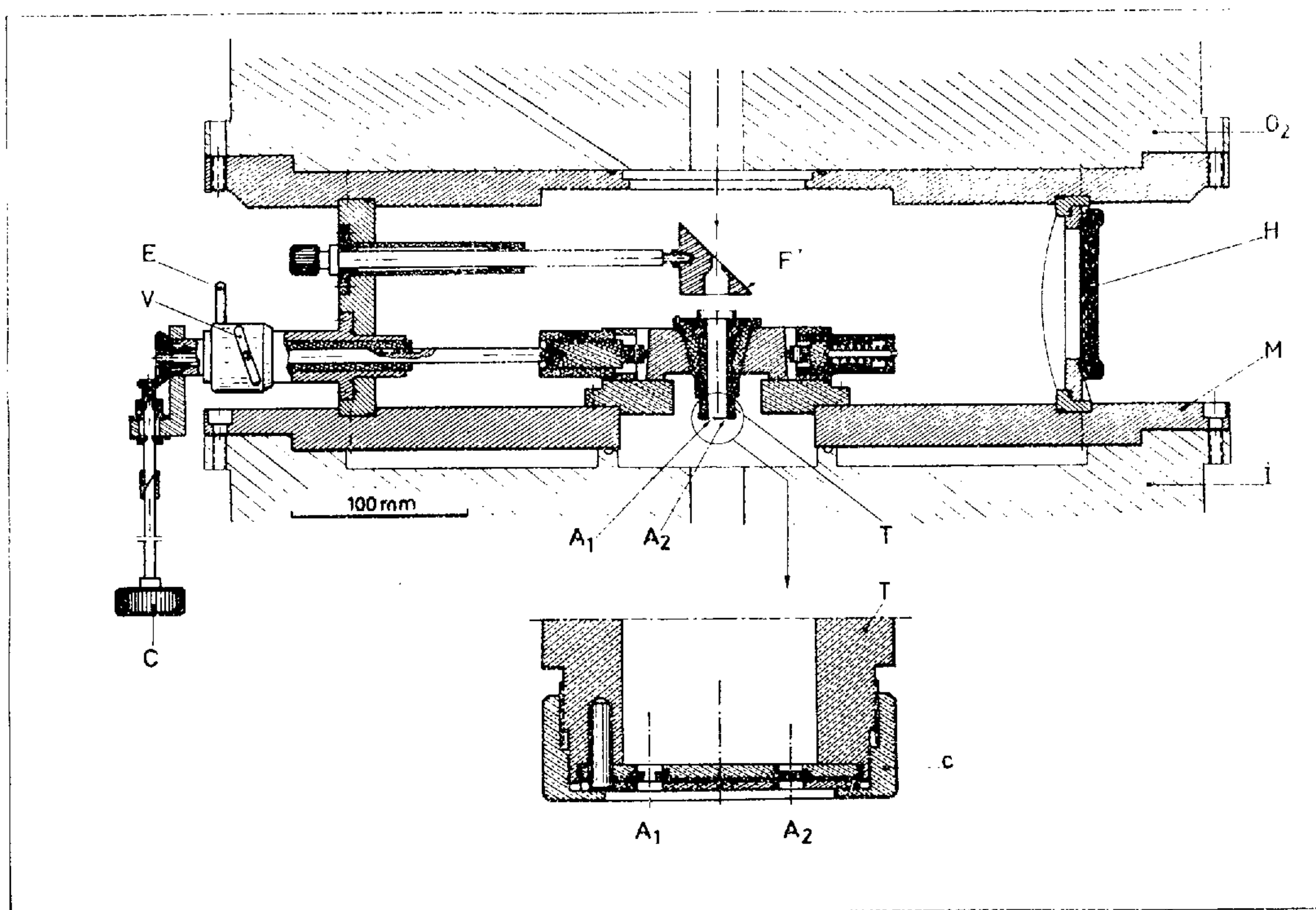


Fig. 2.

Le grandissement global de l'association lentille intermédiaire-projecteur étant faible (de l'ordre de 170), cette image semble rester apparemment nette même pour des variations notables du courant de la lentille intermédiaire. Il est donc très délicat d'effectuer une mise au point de l'image du diaphragme de sélection sur l'écran E. Voici comment on y parvient :

Sur un diaphragme de sélection en platine, ayant un trou central de 50 μ de diamètre, recouvert d'une pellicule de parlodion-carbone, nous déposons des fumées d'oxyde de magnésium. Nous examinons en champ sombre le trou du diaphragme, dont le contour est nettement mis en évidence par les cristaux d'oxyde. Cette méthode rend la mise au point beaucoup plus aisée; elle permet de connaître avec précision l'intensité correspondante du courant dans la lentille intermédiaire.

Dès que cette opération est terminée, en ajustant avec l'objectif la mise au point de l'image de l'objet sur l'écran E, nous sommes sûrs que la première image donnée par l'objectif se forme bien dans le plan du diaphragme de sélection A_2.

Méthode d'impression de l'aire sélectionnée sur l'image de l'objet. — Nous avons utilisé la méthode suivante qui permet d'imprimer, sur l'image de l'objet obtenue en microscopie électronique, le contour de l'aire sélectionnée dont on forme ensuite le diagramme en microdiffraction.

L'opération se fait en trois temps :

1° L'image de l'objet observé est mise au point sur l'écran fluorescent E. On la photographie, comme d'habitude, en soulevant E et le volet obturateur pendant la durée de la pose (2 s environ). L'écran E est remis en place après la photo.

2° *Sans toucher, ni à l'objet, ni à la plaque photographique,* on enlève le diaphragme objectif, on amène le diaphragme de sélection sur l'image de l'objet et on le centre exactement sur la région choisie.

On soulève à nouveau l'écran E et l'obturateur pendant 1 s environ.

On évacue ensuite la plaque dans le magasin de sortie. Après développement, l'image de la partie sélectionnée apparaît *en surimpression* sur la photographie de l'objet.

3° *Sans toucher, ni à l'objet, ni au diaphragme de sélection,* on diminue le courant dans la lentille intermédiaire et l'on règle son intensité à la valeur qui correspond à la mise au point du diagramme de microdiffraction. On peut alors photographier celui-ci sur une seconde plaque.

Cette méthode permet de connaître en permanence, pour toutes les études ultérieures, la partie de la préparation dont la structure est étudiée par microdiffraction. Naturellement on peut ainsi marquer autant de régions de l'objet qu'on le désire et prendre les diagrammes correspondants.

Dans nos expériences le grandissement de l'objectif est égal à 80. Les diamètres des aires sélectionnées avec les diaphragmes de sélection de 10 et 5 μ sont respectivement de 1 250 et 625 Å ; cela correspond à des aires sélectionnées de 0,0123 et 0,003 μ^2 sur l'objet.

Quelques photographies permettent de se rendre compte des résultats obtenues.

Les images des planches VI et VII montrent une région d'un échantillon d'acier inoxydable contenant des dislocations (*a*). La partie sélectionnée (*b*) a été choisie entre deux dislocations. On voit sur le diagramme de microdiffraction correspondant (*c*) des points et des lignes de Kikuchi.

La planche VIII représente un cristal d'oxyde de magnésium en champ clair (*a*), puis en champ sombre (*b*). Le diagramme de microdiffraction

(*c*) présente des points et des lignes de Kikuchi qui permettent d'indexer les plans réticulaires sur lesquels se sont produites les réflexions de Bragg.

On peut déduire de l'ensemble de ces données l'épaisseur maximale du cristal qui a été traversée par les électrons. On trouve $e = 1{,}3\ \mu$.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) G. Möllenstedt, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.*, 1, 1946, p. 83.

(2) G. I. Finch, H. C. Lewis et D. P. D. Webb, *Proc. Phys. Soc.*, B, 66, 1955, p. 949.

(3) M. Papoular, *Thèse*, Paris, 1955, n° 3717.

(4) B. Tadano, Y. Sakaki, S. Maruse et N. Morito, *J. Japan Electronmicroscopy*, 4, 1956, p. 5.

(5) H. Watanabe, S. Nagakura et N. Kato, *Proc. First Regional Conf. in Asia and Oceania*, Tokyo, 1956, p. 125; H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.*, 15, n° 12, 1960, p. 2368.

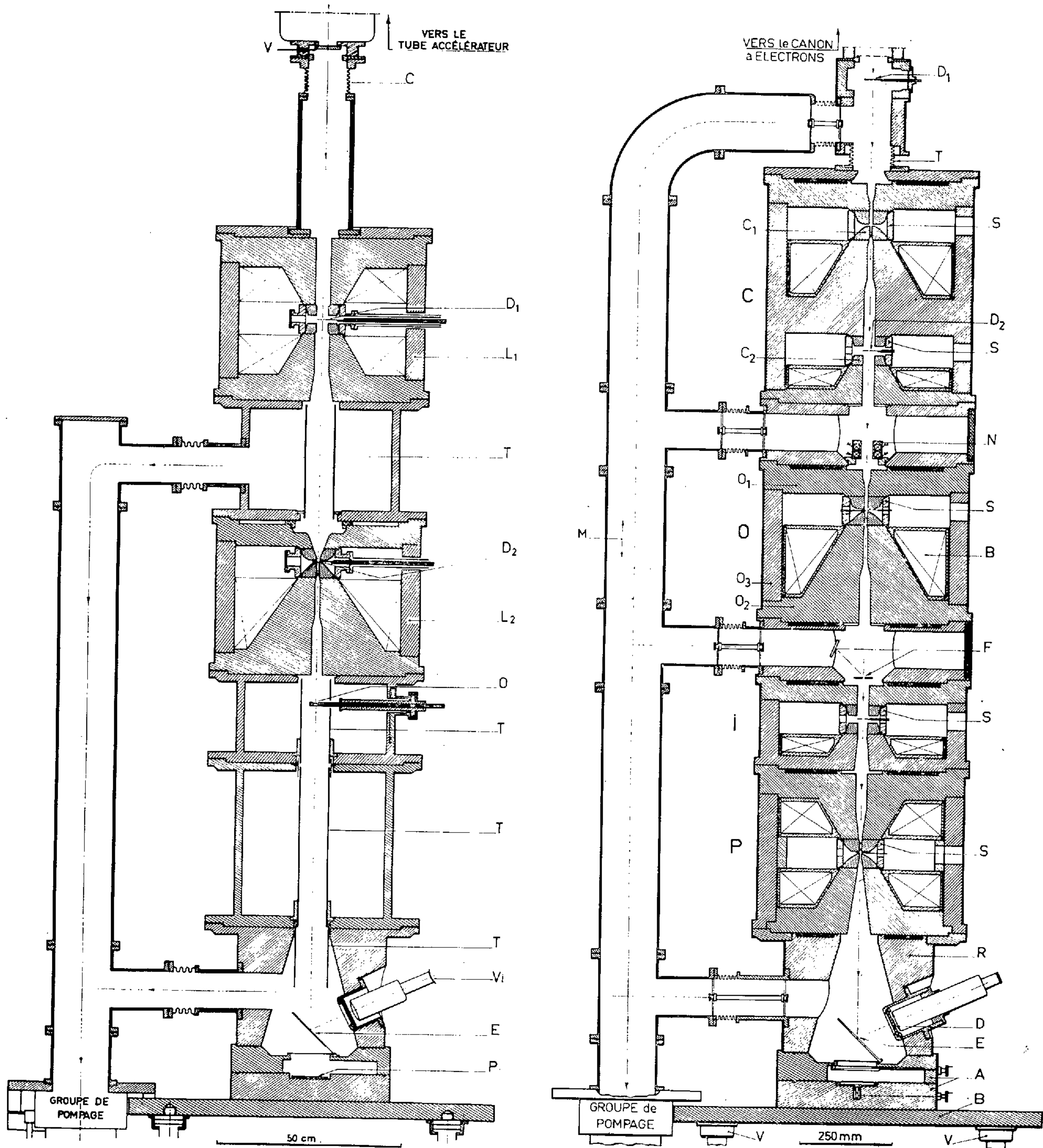
(6) V. I. Kasatotchine, V. M. Loukianovitch, N. M. Popov et K. V. Tchmoutov, *J. Chem. Phys. Biol.*, 57, n° 10, 1960, p. 822.

(7) I. Birkes et I. Demeter, *Acta Phys. Acad. Sc.*, Hungar., 12, n° 2, 1960, p. 99.

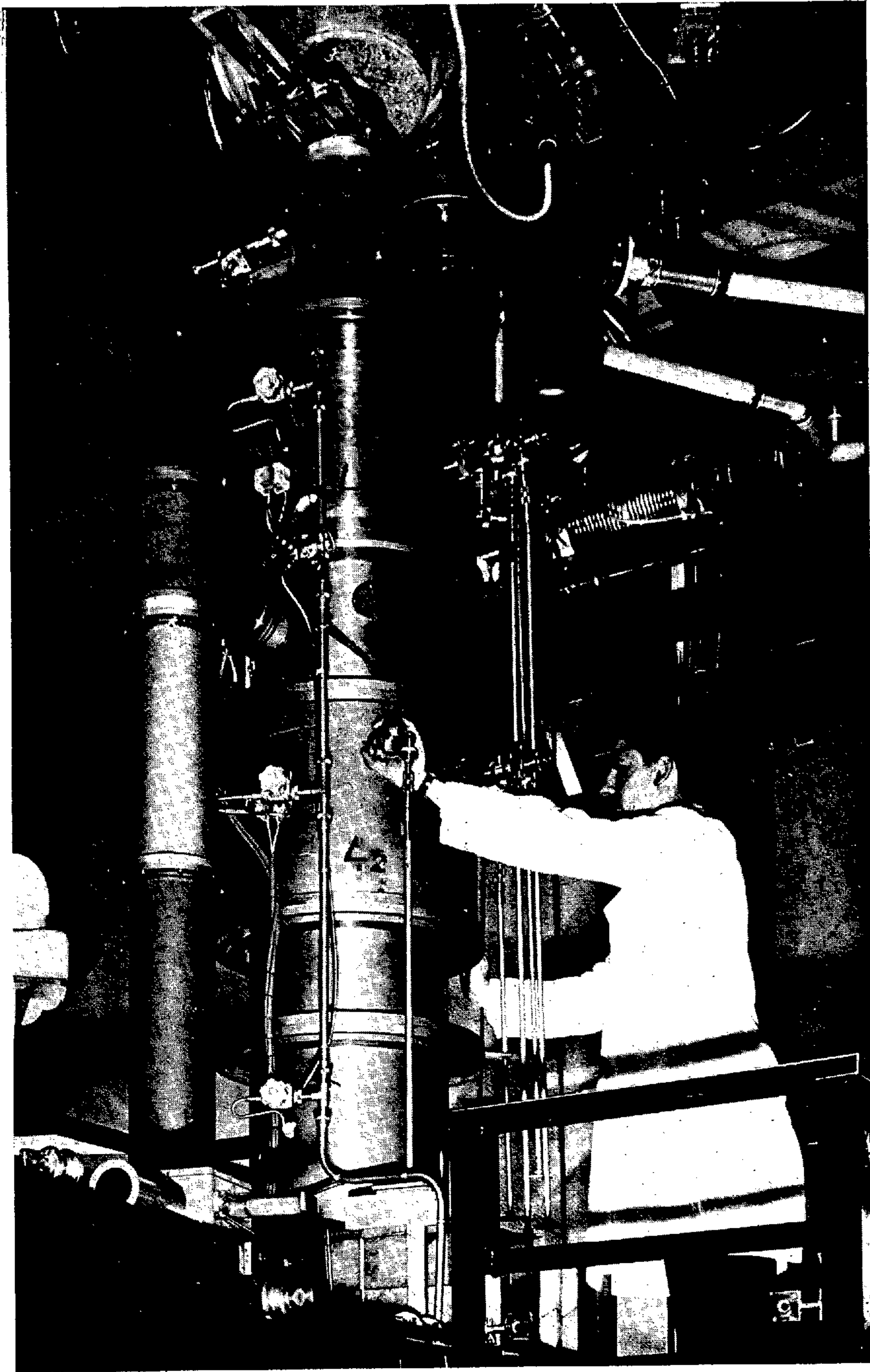
(8) G. Dupouy, F. Perrier et R. Fabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 627.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

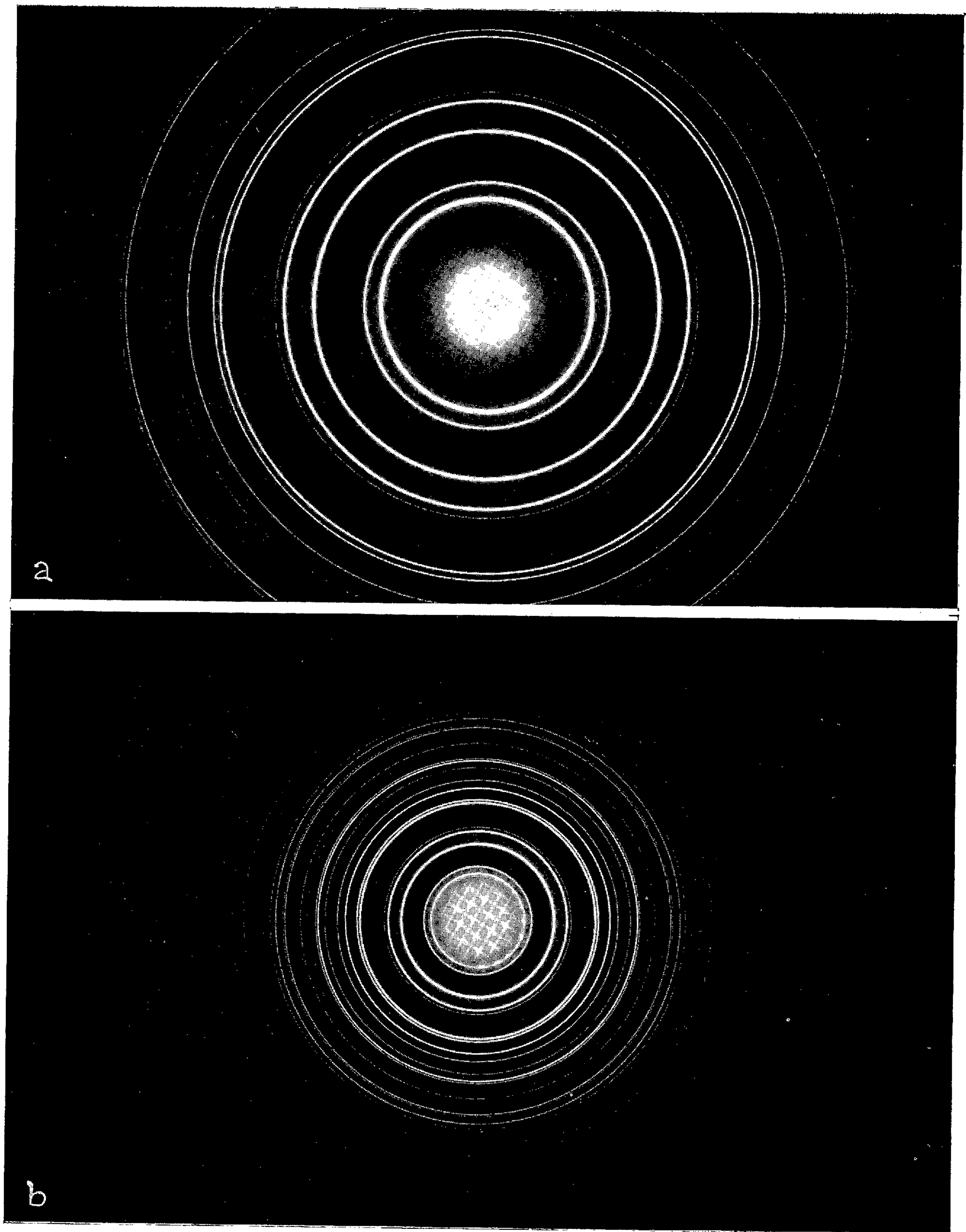
Planche I.



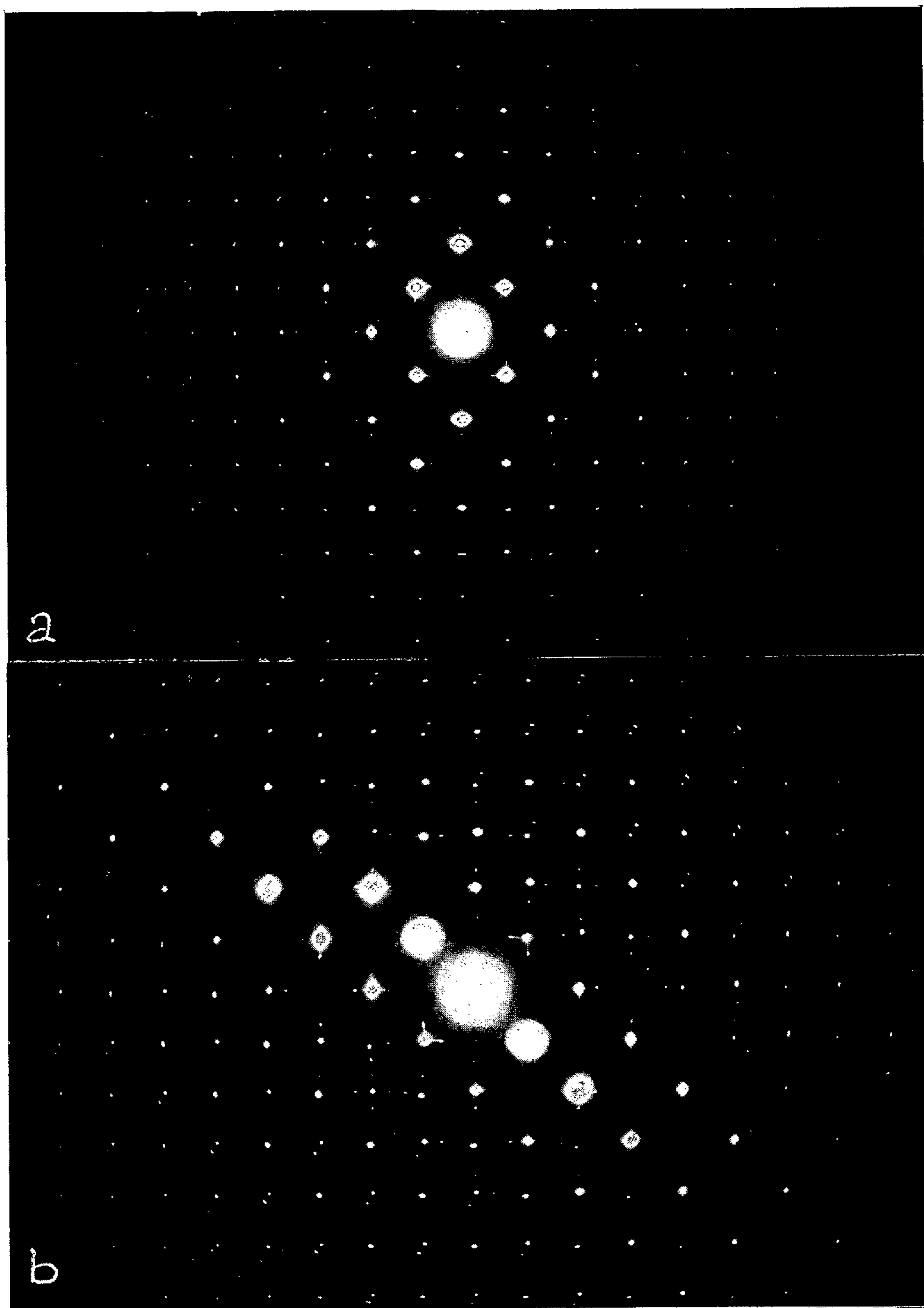
(*a*) Coupe schématique du diffractographe.
(*b*) Coupe schématique du grand microscope électronique.



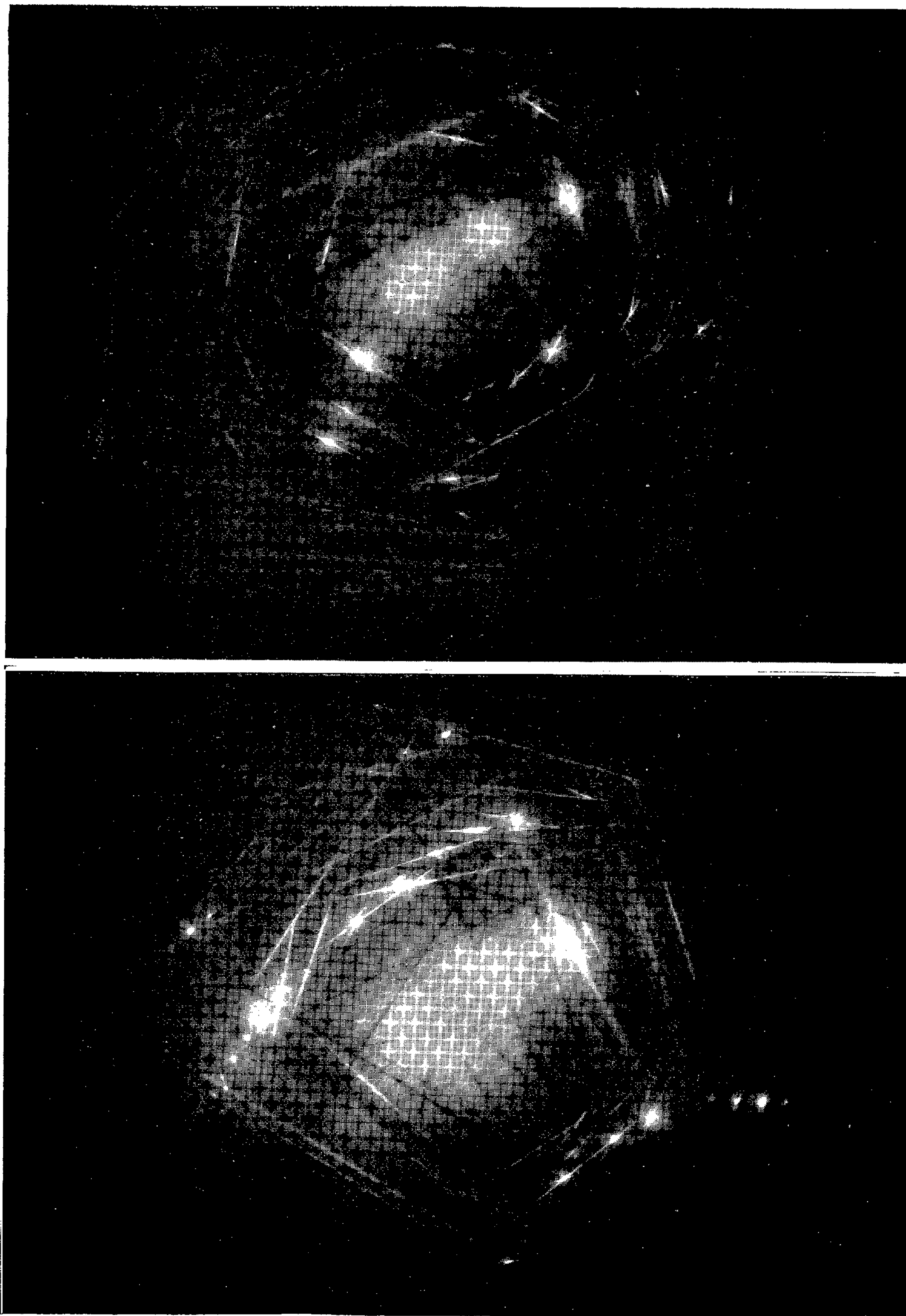
Photographie du diffractographe.



Anneaux de diffraction de l'or.
$e = 500$ Å.
(*a*) Sous 300 kV. (*b*) Sous 1000 kV.

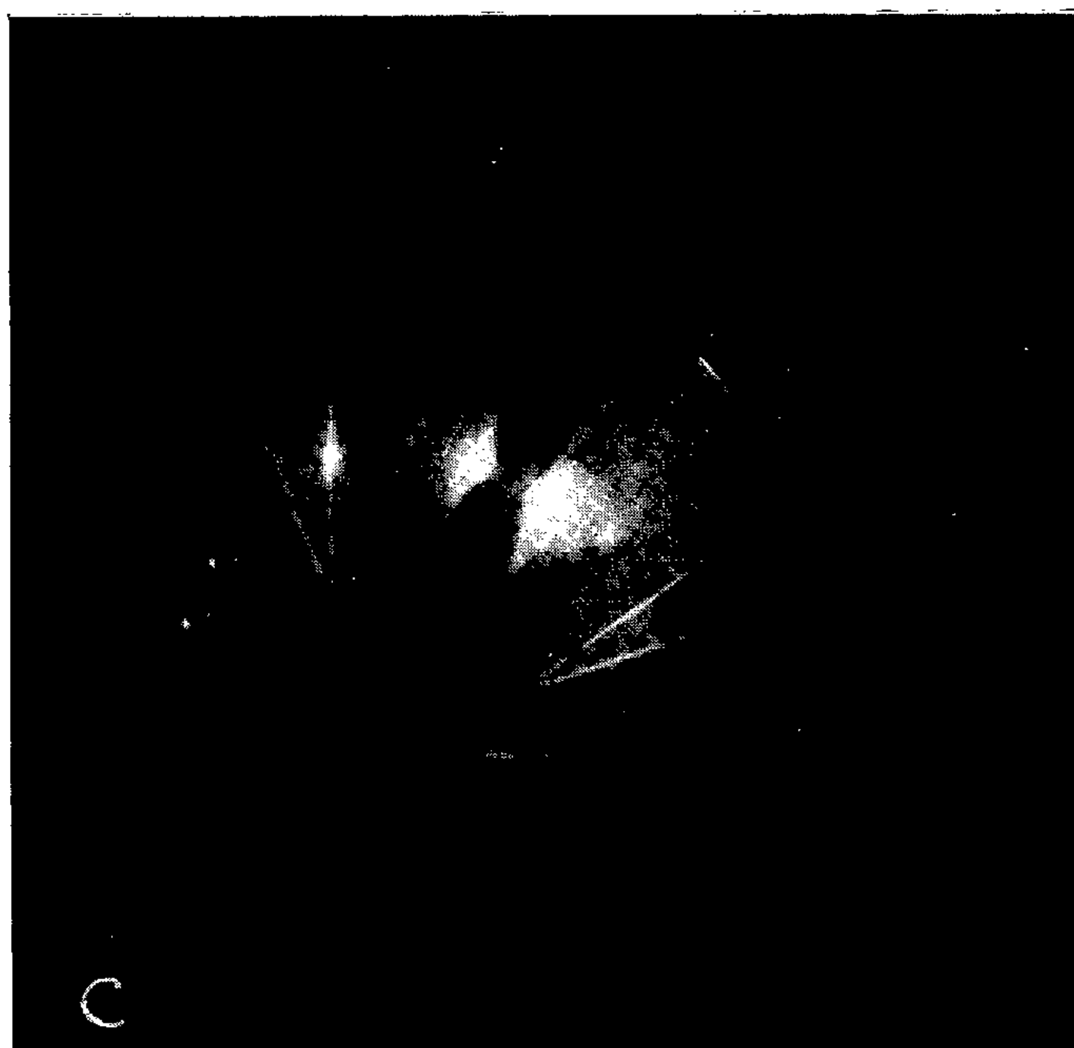


(*a*) et (*b*) Figures de diffraction de deux lames d'or orientées sur sel gemme.
$e = 1000$ Å; $V = 1000$ kV.

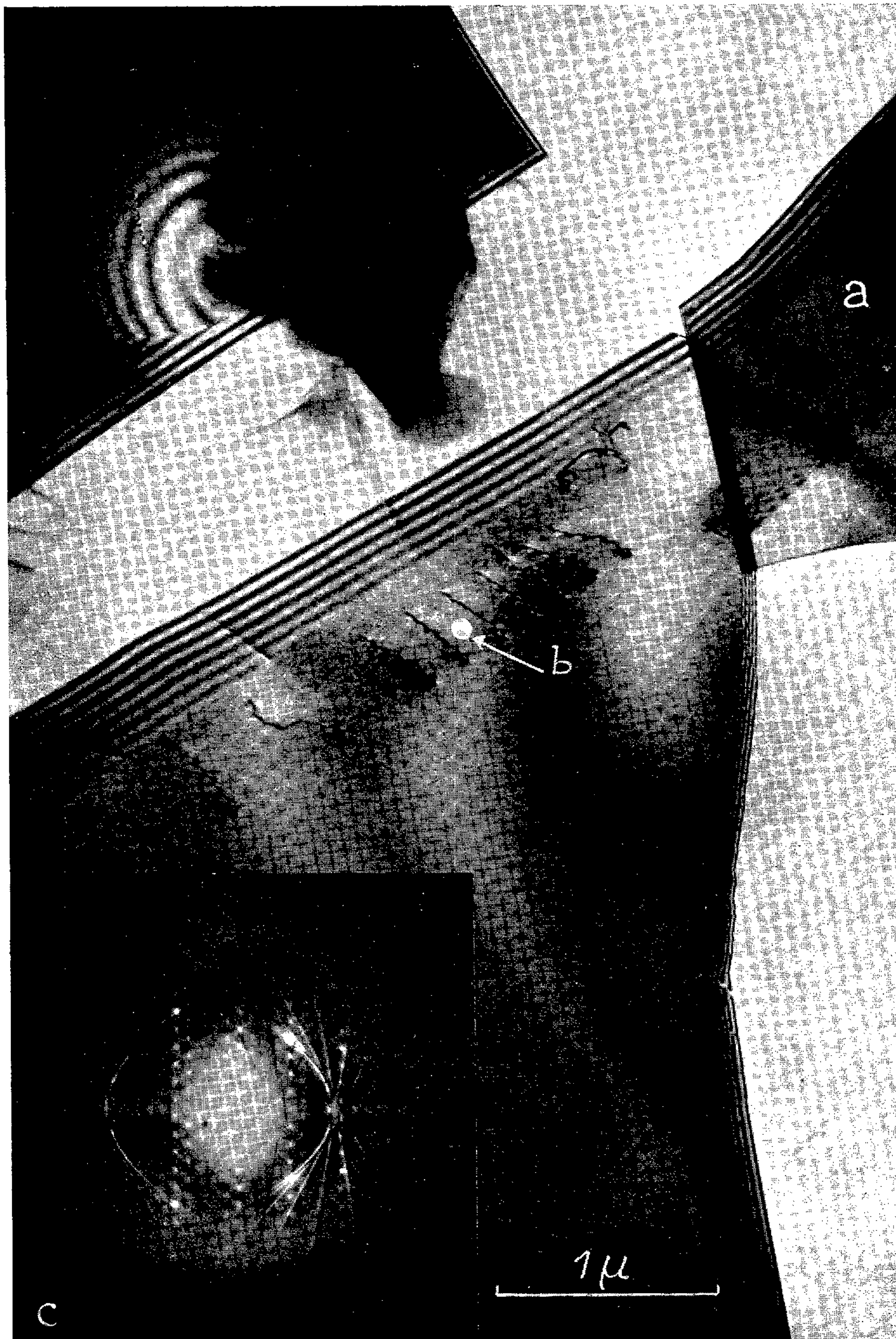


Lignes de Kikuchi de lames de mica.
$e = 1{,}3\,\mu$; $V = 1000\ \text{kV}$.

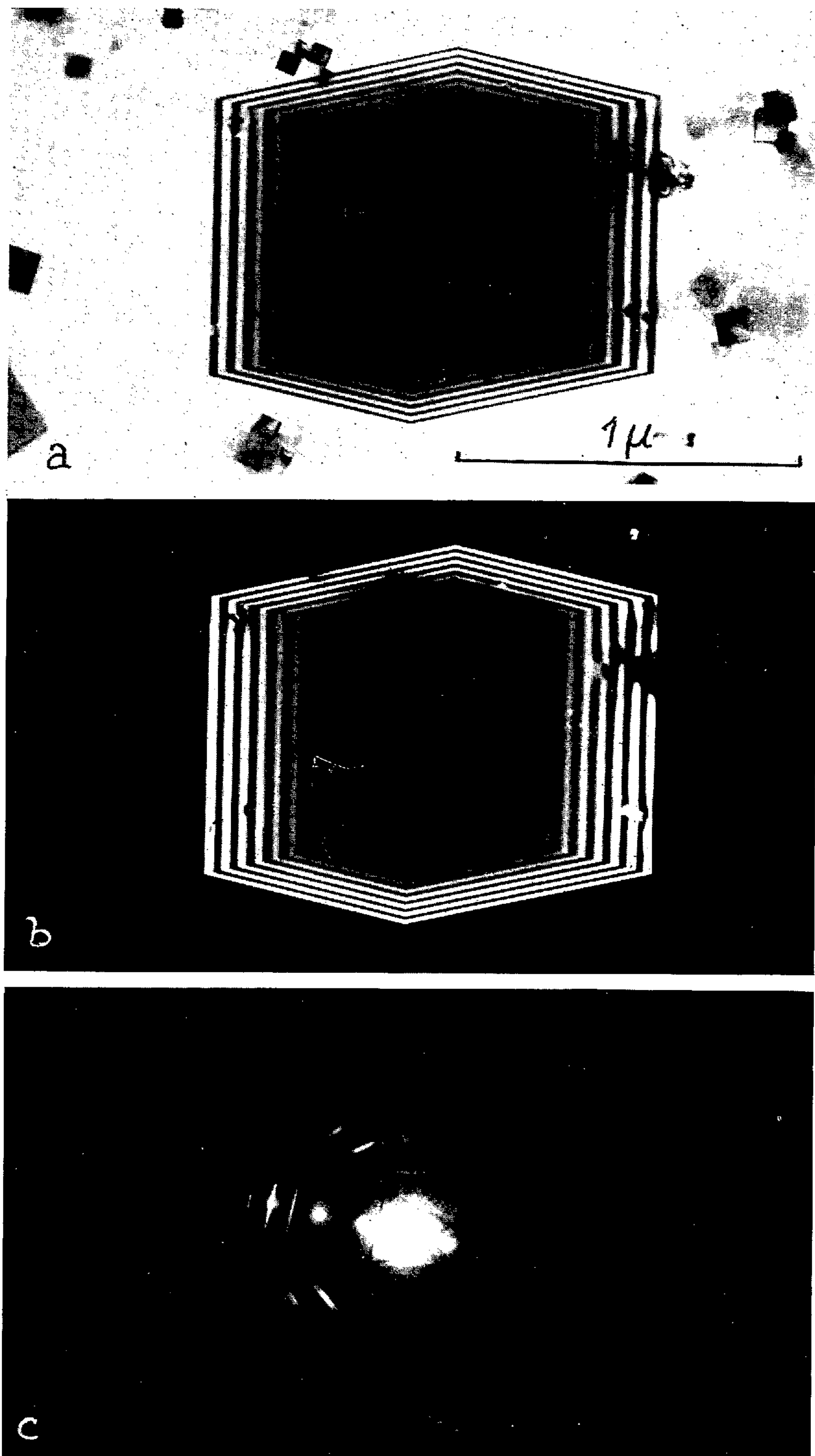




Photographie d'acier inoxydable avec des dislocations (*a*).
En surimpression, l'image de l'aire sélectionnée (*b*)
donnant le diagramme de microdiffraction (*c*).
$e = 0,78\ \mu$; $V = 1000\ \text{kV}$.



Photographie d'acier inoxydable avec des dislocations (*a*).
En surimpression, l'image de l'aire sélectionnée (*b*)
donnant le diagramme de microdiffraction (*c*).
$e = 0,25\ \mu$; $V = 1000\ \text{kV}$.



Cristal d'oxyde de magnésium.
(*a*) Champ clair.
(*b*) Champ sombre.
(*c*) Diagramme de microdiffraction de la région sélectionnée.
$e = 1{,}3\ \mu$; $V = 1000$ kV.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la constitution moléculaire des composés du système* $P_2O_5.SiO_2.H_2O$. Note (*) de MM. **Jean Lecomte**, **André Boullé**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin** et M. **Bernard Lelong**.

D'après leurs spectres infrarouges, certains composés du système $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ doivent être considérés comme de véritables phosphates de silicium.

1. Nous avons poursuivi, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, l'étude des composés du système $P_2O_5.SiO_2.H_2O$, dont la plupart ont été préparés par Hautefeuille ([1]). Récemment, Steger et Leukroth ([2]), après examen des spectres infrarouges et Raman des composés isomorphes cubique $P_2O_5.Me_{IV}O_2$ avec $Me_{IV} = Si$, Ti, Zr, Sn, n'ont pu préciser si l'on était en présence de véritables diphosphates ou d'oxydes doubles. Dans des Notes antérieures ([3]) nous avons envisagé que les produits suivants : $P_2O_5.SiO_2.H_2O$, $2P_2O_5.3SiO_2$ et $P_2O_5.SiO_2$ pouvaient être considérés comme des mono- et des diphosphates respectivement de formules : $Si(PO_4H)_2$, $Si_3(PO_4)_4$ et SiP_2O_7; notre point de vue était justifié par les conditions de préparation des composés (attaque de la silice, soit par H_3PO_4, soit par $H_4P_2O_7$) et par leur réaction avec $AgNO_3$ (formation, soit de Ag_3PO_4, soit de $Ag_4P_2O_7$). La présente Note est relative, en particulier, aux différentes combinaisons de même formule $P_2O_5.SiO_2$ caractérisées par leurs formes cristallines ([1]) et leurs diagrammes X ([3]).

Rappelons tout d'abord que la structure des composés de la série isomorphe cubique $P_2O_5.Me_{IV}O_2$ a été établie par Levi et Peyronel ([4]); l'examen des représentations de la maille élémentaire et du tableau des coordonnées des atomes, établis par ces auteurs, nous a conduit à deux constatations importantes :

1° l'existence du groupement P_2O_7 de symétrie C_{2v}, pour lequel la valeur de l'angle $\widehat{POP}$ est facile à calculer : 152°16′;

2° l'hexacoordinence du silicium; c'est le seul exemple, actuellement connu, d'une coordinence égale à 6 du silicium par rapport à l'oxygène ([5]).

Ces deux constatations nous ont permis une interprétation plus précise des spectres infrarouges.

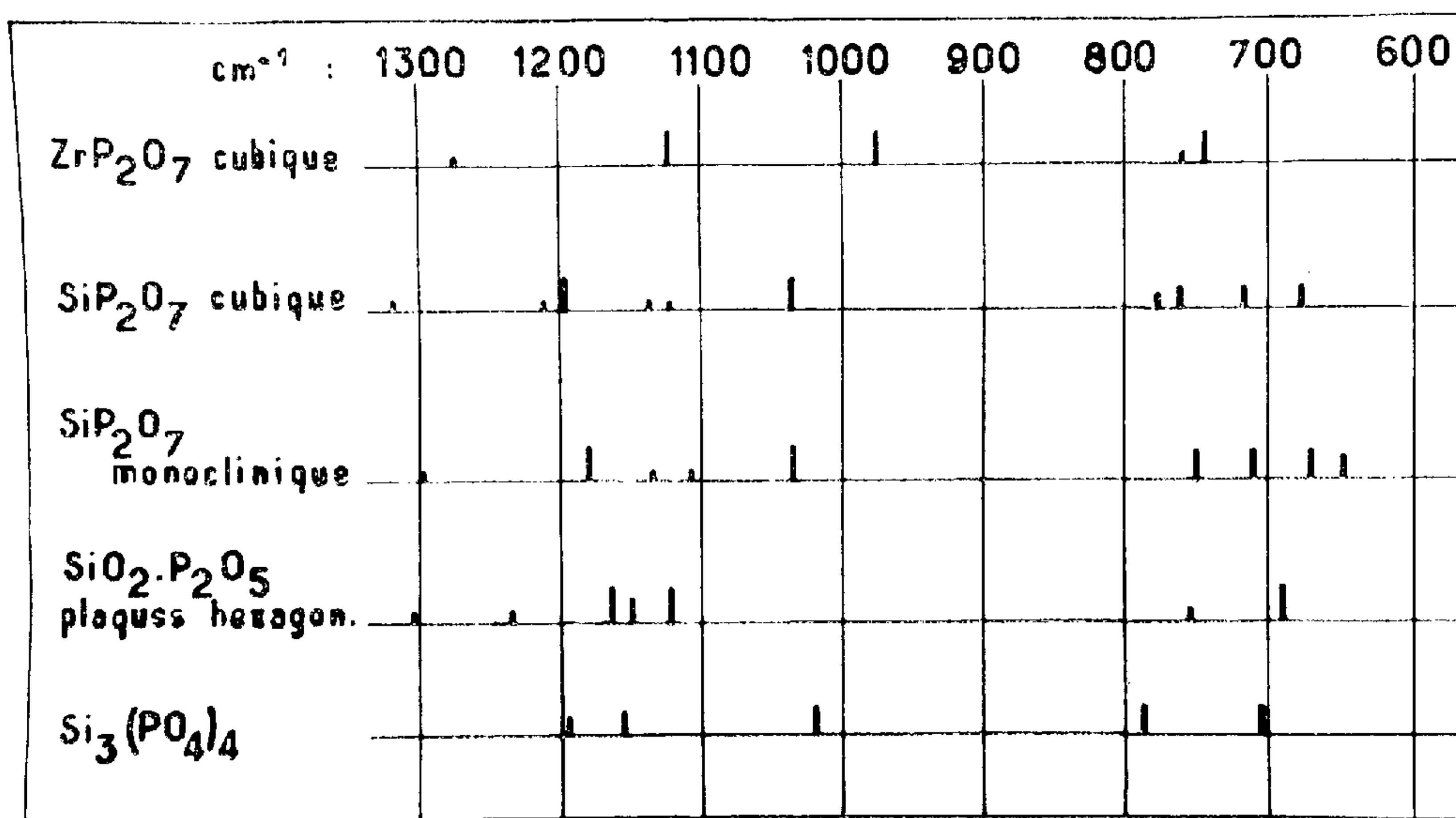
2. Nous avons réalisé, à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer à prisme de NaCl, les spectres de ZrP_2O_7, ceux des variétés cubique, monoclinique et d'apparence hexagonale de $P_2O_5.SiO_2$, enfin celui de $2P_2O_5.3SiO_2$. Seuls ont été décrits antérieurement par Steger et Leukroth les spectres de ZrP_2O_7 et $P_2O_5.SiO_2$ cubiques, par Haider ([6]), le spectre de ZrP_2O_7. Nos observations sont en accord avec celles des auteurs précédents, bien que Steger et Leukroth indiquent une symétrie D_{3d}; mais la différenciation des spectres correspondant aux deux types de symétrie C_{2v} et D_{3d} est, dans le cas présent, assez difficile.

Le dépouillement des spectres de ZrP_2O_7 et $P_2O_5.SiO_2$ cubiques met en évidence les types suivants de vibrations :

1° *Vibrations du groupement* P_2O_7. — *a.* pour le groupe P—O—P, deux vibrations de valence :

antisymétrique, les fréquences varient de 980 cm^{-1} (Zr) à 1035 cm^{-1} (Si);

symétrique, les fréquences se situent vers 750 cm^{-1} pour Zr et Si.



Au cours d'une étude antérieure ([7]), relative aux deux variétés de diphosphate disodique $Na_2H_2P_2O_7$, nous avons trouvé respectivement 890 et 730 cm^{-1} pour ces deux vibrations. De plus, les distances P—O du groupe P—O—P sont connues dans deux cas particuliers : 1,56 Å pour ZrP_2O_7 et 1,63 Å pour $Na_4P_2O_7.10\,H_2O$ ([8]); ainsi qu'on l'avait remarqué antérieurement ([2]), il est normal d'observer, pour d'éventuels diphosphates de zirconium et de silicium, des fréquences plus élevées que pour des diphosphates alcalins;

b. pour le groupe PO_3, des vibrations de valence, dont les fréquences sont situées au voisinage de 1100 cm^{-1} (Zr) et de 1185 cm^{-1} (Si).

Les différences observées, dans ce domaine, entre les spectres des composés $Me_{IV}P_2O_7$ et ceux des diphosphates alcalins, peuvent s'expliquer, d'après Steger et Leukroth, par le caractère partiellement covalent de la liaison Zr—O avec tendance à la formation de ponts P—O—Zr. Il en résulte un rapprochement des vibrations symétriques et antisymétriques de valence de PO_3 pouvant provoquer parfois la dégénérescence.

De plus, la masse du zirconium, 91, étant nettement supérieure à celle du silicium, 28, on doit s'attendre à une augmentation des fréquences de vibration lorsque l'on envisage successivement Me_{IV} = Zr et Me_{IV} = Si.

2° *Vibrations des groupes* Si—O—. Steger et Leukroth attribuent à une vibration de valence de Si—O— la fréquence 675 cm^{-1} du spectre de

$P_2O_5.SiO_2$ cubique; ils considèrent que la silice pourrait absorber dans ce domaine ([9]). Pour d'autres auteurs, toutes les variétés de SiO_2 n'absorbent pas dans ce même domaine ([10]), où seule doit apparaître la fréquence correspondant à une vibration de valence de ponts Si—O—Si ([11]). Une origine de cette fréquence 675 cm^{-1} peut être donnée en rappelant l'observation faite dans le cas du germanium tétravalent, pour lequel on note un abaissement de fréquence lorsque la coordinence de cet élément par rapport à l'oxygène varie de 4 à 6 [([10]), ([12])]; or, les fréquences caractéristiques du groupement SiO_4 se trouveraient vers 775 cm^{-1}, par levée de dégénérescence, et vers 950 cm^{-1} ([11]); un abaissement de ces fréquences, par augmentation de la coordinence du silicium, expliquerait la présence d'une raie attribuable à la vibration Si—O— à 675 cm^{-1}. De toutes manières, la localisation de la fréquence correspondant à cette vibration n'est pas fondamentale pour le but poursuivi.

3° Le spectre comporte en outre : *a*. des bandes au voisinage de 650 cm^{-1} dues peut-être à des couplages entre les vibrations de P—O—P et de P—O—Si, les masses atomiques du silicium et du phosphore étant voisines, respectivement 28 et 31. Cependant de tels couplages paraissent moins probables, lorsque le silicium est hexacoordonné au lieu d'être tétracoordonné;

b. des bandes faibles dans le domaine 1100-1140 cm^{-1}; leur présence peut correspondre à une dégénérescence incomplète des vibrations symétriques et antisymétriques de valence de PO_3 ou à des couplages entre ce vibrations et la vibration antisymétrique de valence de P—O—Si;

c. des bandes faibles de combinaison, visibles au voisinage de 1300 cm^{-1}.

3. Nous avons comparé, au spectre de la variété cubique du composé $P_2O_5.SiO_2$, ceux des variétés monoclinique et d'apparence hexagonale; le système cristallin de cette dernière variété ne peut être précisé à partir du seul diagramme X de poudre.

1° Une nette analogie apparaît immédiatement entre les spectres des variétés cubique et monoclinique avec, toutefois, un léger abaissement des fréquences pour cette dernière forme. Cet abaissement ne pourrait être observé si le degré de coordination du silicium était plus faible dans la variété monoclinique que dans la variété cubique; en effet, pour un élément donné et pour une même valence, la fréquence croît, lorsque le degré de coordination décroît [([10]), ([12])]. Le silicium est donc vraisemblablement hexacoordonné à l'oxygène dans la variété monoclinique de $P_2O_5.SiO_2$.

2° Le spectre de la variété cristallisée en plaquettes hexagonales est, par contre, différent de ceux des deux variétés précédentes. En particulier, les vibrations de valence de P—O—P sont affectées; au voisinage de 985 cm^{-1}, aucune bande relative à la vibration antisymétrique n'est visible et seule une bande très faible à 755 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration symétrique. De plus, l'aspect général du spectre avec des

bandes serrées dans des domaines étroits rappelle les spectres d'oxydes doubles, observés par l'un de nous ([13]).

4. L'interprétation du spectre du composé $2P_2O_5.3SiO_2$ présente quelques difficultés, du fait que les masses du silicium et du phosphore sont voisines. Néanmoins, l'apparence du spectre permet d'envisager que l'on est en présence d'un véritable sel et non d'un oxyde double.

En résumé :

1° pour les combinaisons de même composition représentée par la formule $P_2O_5.SiO_2$:

— la variété cristallisée en plaquettes hexagonales doit être considérée comme un oxyde double, dans lequel le silicium a vraisemblablement le degré 4 habituel de coordination;

— les variétés cubique et monoclinique ne correspondent ni à des oxydes doubles, ni à des composés purement ioniques. La présence du groupement P_2O_7, l'existence du silicium avec un degré 6 exceptionnel de coordination, l'aspect des spectres constituent autant d'arguments en faveur de la nature diphosphate SiP_2O_7 de ces deux variétés. Ainsi se trouvent confirmées les indications d'ordre chimique données antérieurement ([3]);

2° pour le composé $2P_2O_5.3SiO_2$, dont l'étude doit être poursuivie, l'examen du spectre infrarouge est en accord avec les considérations que suggèrent l'un des modes de préparation de ce composé [réaction de $(C_2H_5)_3PO_4$ sur $SiCl_4$] et sa réaction avec $AgNO_3$ (formation de Ag_3PO_4); on peut donc le considérer comme un orthophosphate de formule $Si_3(PO_4)_4$.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) P. Hautefeuille et J. Margottet, *Comptes rendus*, 99, 1884, p. 789.
(2) E. Steger et G. Leukroth, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 303, 1960, p. 169.
(3) A. Boullé et R. Jary, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 161 et 328; B. Lelong et A. Boullé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 530.
(4) G. Levi et G. Peyronel, *Z. für Kristall.*, 92, 1935, p. 190 et 209.
(5) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, 1, 1958, Interscience Publishers, New-York, p. 627.
(6) S. Z. Haider, *Anal. Chim. Acta*, Pays-Bas, 24, 1961, p. 250.
(7) J. Lecomte, A. Boullé, C. Morin et J. Morandat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681.
(8) D. M. Mc Arthur et C. A. Beevers, *Acta Crystallogr.* (Copenhague), 10, 1957, p. 428.
(9) Landolt-Börnstein, 6 Aufl., *Atom-u. Molecularphysik*, 4 Teil, Springer-Verlag, 1955.
(10) Dachille et Roy, *Z. für Kristall.*, 111, 1959, p. 462.
(11) A. N. Lazarev, *Optika i Spektroskopija S. S. S. R.*, 8, 1960, p. 613; 9, 1960, p. 195 et 326; 10, 1961, p. 79.
(12) P. Tarte, *Silicates industriels* (Belgique), 25, 1960, p. 171.
(13) J. Lecomte, résultats non publiés.

(*Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne*
et *Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur une propriété de l'espace normé C_α et ses applications aux matrices unimodulaires.* Note (*) de M. **Paul Camion**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On étudie les sous-espaces vectoriels de B^m tels que la norme de chaque élément est multiple de 2^k. On donne un exemple d'application à la théorie des graphes pour $k = 2$.

Soit B le corps de Galois de deux éléments 0 et 1.

Soit $(B_i)_{1\leq i\leq m}$ une famille d'ensembles isomorphes à B, et soit $B^m = \prod_{1\leq i\leq m} B_i$ leur produit.

La loi additive de B est notée $\dot{+}$ de même que celle B^m. La loi multiplicative de B est notée . et la loi multiplicative de B^m est notée $\times$.

La loi externe qui a pour ensemble d'opérateurs le corps B est notée ., elle définit avec l'addition dans B^m une structure d'espace vectoriel sur B^m.

Si E est un sous-espace vectoriel de B^m, posons

$$C_{\mathbf{x}} = \{\mathbf{y} \mid \mathbf{y} = \mathbf{x} \times \mathbf{z};\ \mathbf{x},\ \mathbf{z} \in E\}. \tag{1}$$

Soit $(\alpha_i)_{1\leq i\leq m}$ un élément de Z^m, Z est l'anneau des entiers où la loi additive est notée +, multiplicative ..

Nous appelons *norme* de $(x_i)_{1\leq i\leq m} \in B^m$, l'entier

$$N_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{m+} \alpha_i . x_i. \tag{2}$$

l'élément x_i étant considéré ici comme l'élément nul ou l'élément unité de Z selon qu'il vaille 0 ou 1.

Théorème. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que tous les éléments de* E, *sous-espace vectoriel de* B^m, *aient une norme multiple de* 2^k, *est qu'il existe une base de* E, $\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \ldots, \mathbf{a}^n$, *telle que*

1° $N_\alpha(\mathbf{a}^i) \equiv 0 \pmod{2^k}$ *pour* $1 \leq i \leq n$,

2° $C_{\mathbf{a}^i}$ *ait tous ses éléments avec une norme multiple de* 2^{k-1}, *pour* $1 \leq i \leq n$.

La condition est nécessaire.

Nous avons la relation

$$N_\alpha(\mathbf{x}) + N_\alpha(\mathbf{y}) = N_\alpha(\mathbf{x} \dot{+} \mathbf{y}) + 2N_\alpha(\mathbf{x} \times \mathbf{y}) \tag{3}$$

car

$$\sum_{i=1}^{m} \alpha_i.(x_i + y_i) = \sum_{i=1}^{m} \alpha_i.[(x_i + y_i) + 2.(x_i.y_i)], \tag{4}$$

donc

$$k_1.2^k + k_2.2^k = k_3.2^k + 2.N_\alpha(\mathbf{x}\times\mathbf{y}), \tag{5}$$

$$N_\alpha(\mathbf{x}\times\mathbf{y}) = 2^{k-1}.(k_1 + k_2 - k_3). \tag{6}$$

$C_\mathbf{x}$ est un sous-espace vectoriel, puisque

$$\mathbf{x}\times\mathbf{y} + \mathbf{x}\times\mathbf{z} = \mathbf{x}\times(\mathbf{y}+\mathbf{z}). \tag{7}$$

Et en vertu de (6), chacun de ses éléments différents de $\mathbf{0}$ a une norme N_α multiple de 2^{k-1}.

La condition est suffisante.

Soit $\mathbf{A}$ une base de E, de vecteurs $\mathbf{a}^1, \ldots, \mathbf{a}^i, \ldots, a^n$ tous de normes multiples de 2^k.

Formons la suite de composition $S_1, \ldots, S_i, \ldots, S_n$:

$$S_1 = \{\mathbf{a}^1\} \cup \{\mathbf{0}\}, \tag{8}$$

$$S_i = \mathbf{a}^i + S_{i-1} \qquad (2 \leq i \leq n). \tag{9}$$

On a alors

$$S_n = E. \tag{10}$$

Montrons que si tous les vecteurs de S_i, ont une norme multiple de 2^k, tous ceux de S_{i+1}, ont une norme multiple de 2^k :

$$\mathbf{x}\in S_i \Rightarrow N(\mathbf{x}) = k_1.2^k, \tag{11}$$

$$N(\mathbf{a}^{i+1}) = k_2 2.^k, \tag{12}$$

$$N(\mathbf{a}^{i+1}\times\mathbf{x}) = k_3.2^{k-1}, \qquad \text{par hypothèse}, \tag{13}$$

donc

$$N(\mathbf{x} + \mathbf{a}^{i+1}) = (k_1 + k_2 - k_3)2^k. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Corollaire 1. — *L'ensemble des vecteurs de norme paire de* E, *sous-espace vectoriel de* B^m, *pour une norme* N_α, *forment un sous-espace vectoriel de* E.

Car la somme des deux vecteurs de normes paires est de norme paire, en vertu de (3).

Corollaire 2. — *Soit* N_α *une norme telle que* $\alpha_i = 2r_i + 1$, $r_i \in Z$, $1 \leq i \leq m$. *Pour que tous les vecteurs de* E *aient une norme multiple de quatre il faut et il suffit que,* $\mathbf{A}$ *étant une base de* E :

$$\begin{cases} 1^\circ & \sum_{s=1}^{m} a_s^i . a_s^j = 0, \qquad \mathbf{a}^i, \mathbf{a}^j \in \mathbf{A}, \\ 2^\circ & N_\alpha(\mathbf{a}^i) = 0 \pmod{4} \qquad (1 \leq i \leq m). \end{cases} \tag{14}$$

On voit par la démonstration du corollaire 1 que pour $k = 2$ cette condition est suffisante. Si l'on définit le produit scalaire des deux vecteurs de B^m :

(15) $$\mathbf{x}.\mathbf{y}' = \sum_{i=1}^{m+} x_i . y_i,$$

on dira que deux vecteurs $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ sont orthogonaux si

(16) $$\mathbf{x}.\mathbf{y}' = 0 ;$$

on dira que deux sous-espaces vectoriels E et F sont orthogonaux si

$$\mathbf{x} \in E; \quad \mathbf{y} \in F \Rightarrow \mathbf{x}.\mathbf{y}' = 0.$$

La première égalité de (14) signifie que E est contenu dans l'espace vectoriel qui lui est orthogonal.

Soit L l'ensemble des lignes $l_1, \ldots, l_j, \ldots, l_n$ d'une matrice M, C l'ensemble des colonnes $c_1, \ldots, c_i, \ldots, c_m$. Cette matrice a pour coefficients $a_{ij} = 0, +1$, ou -1.

Ayant défini le graphe symétrique $(C \cup L, U)$ par

(17) $$c_i \in C, \quad l_j \in L : \ (c_i, l_j) \in U \Leftrightarrow a_{ij} \neq 0.$$

M. C. Berge définit la longueur d'une arête par

(18) $$f[(c_i, l_j)] = a_{ij},$$

et la longueur d'un cycle par la somme des longueurs des arêtes qu'il contient ([1]). On connait alors le résultat suivant (qui semble avoir été démontré pour la première fois par Edmonds) :

Si la longueur de chaque cycle du graphe symétrique associé est multiple de 4, la matrice M *est totalement unimodulaire,*

d'où, en utilisant le corollaire 2 :

COROLLAIRE 3. — *Si la longueur de chaque cycle d'une base du graphe symétrique associé est multiple de 4, tout couple de cycles de cette base ayant un nombre pair d'arêtes communes, la matrice* M *est totalement unimodulaire.*

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1958.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Étude des discontinuités sur les caractéristiques multiples des systèmes d'équations aux dérivées partielles linéaires, homogènes, à coefficients constants, ne contenant que des dérivées de l'ordre le plus élevé.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. Henri Villat.

1. Notations. — 2. Définition des corangs successifs et de leurs multiplicités. — 3. Méthode employée pour trouver les conditions sur les discontinuités. — 4. Théorème indiquant la nature des équations régissant la propagation des discontinuités, propriété des rayons.

1. On notera x^ρ les coordonnées d'un point x de R^{n+1}; les indices grecs varient de o à n : $0 \leqq \rho \leqq n$; les indices latins de 1 à n : $1 \leqq i \leqq n$.

Soit $y(x)$ une fonction vectorielle sur R^{n+1} à valeurs dans R^m de composantes $y^B(x^\rho)$, $1 \leqq B \leqq m$. On supposera que les y^B sont des fonctions de classe C_{t-1}, $C_{t'}$ par morceaux (t' fini $\geqq t$); les fonctions dérivées

$$\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_q} y^B = \frac{\partial_q y^B}{\partial x^{\alpha_1}\partial x^{\alpha_2}\ldots\partial x^{\alpha_q}} \qquad (q \leqq t-1),$$

de la fonction y^B définissent des distributions qu'on désignera aussi par $\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_q} y^B$. On notera ensuite :

$$\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{q'}} y^B = \frac{\partial_{q'} y^B}{\partial x^{\alpha_1}\partial x^{\alpha_2}\ldots\partial x^{\alpha_{q'}}} \qquad (t \leqq q' \leqq t'),$$

les dérivées suivantes de y^B au sens des distributions et par $\{\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{q'}} y^B\}$ les distributions définies par les fonctions dérivées des y^B au sens usuel, qui sont définies presque partout.

On étudiera les discontinuités (¹) éventuelles à la traversée du plan P : $f(x^\alpha) \equiv x^0 = 0$; le vecteur $\partial_\alpha f$ sera désigné par $l_\alpha : l_0 = 1$, $l_i = 0$. On a pour $q' > t$:

$$\underbrace{\partial_{00\ldots\ldots0}}_{q'\text{ indices}} y^B = \{\underbrace{\partial_{00\ldots\ldots0}}_{q'\text{ indices}} y^B\} + Y^B_{q'-1}\,\delta + \partial_0(Y^B_{q'-2}\,\delta) + \ldots + \underbrace{\partial_{00\ldots\ldots\ldots\ldots0}}_{q'-t-1\text{ indices}}(Y^B_t\,\delta),$$

en appelant Y^B_r la fonction discontinuité de la dérivée $r^{\text{ième}}$ de y^B, définie sur P et par δ la mesure de Dirac de P.

On emploiera la convention d'Einstein pour tous les indices sauf indication contraire. On suppose que les y^B satisfont au système d'équations

$$(1) \qquad P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_t,A}\,\partial_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_t} y^B = 0 \qquad (1 \leqq A \leqq m),$$

où les $P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_t,A}$ sont des coefficients constants symétriques en α.

2. On appellera H le polynome en l_α obtenu en prenant le déterminant de la matrice des polynomes $P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_t,A}\,l_{\alpha_1}l_{\alpha_2}\ldots l_{\alpha_t}$:

$$H \equiv \text{dét}(P_B^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_t,A}\,l_{\alpha_1\alpha_2}\ldots l_{\alpha_t}).$$

Nous supposons que

$$H \equiv H_1^{\gamma_1}H_2^{\gamma_2}\ldots H_{q'}^{\gamma_q},$$

où les polynomes H_1, H_2, …, H_q sont des polynomes sur R, homogènes, distincts, irréductibles; ν_r sera la multiplicité totale du polynome H_r. On peut interpréter en chaque point x de R^{n+1}, l'équation $H_r = 0$, comme l'équation tangentielle d'un cône ayant pour sommet x.

P est un plan caractéristique si P est une variété intégrale de l'équation aux dérivées partielles $H = 0$; nous supposerons dans la suite que P satisfait à $H' = 0$, où H' est un des H_r et que P n'annule aucun des autres H_r; nous supposerons aussi que P n'est pas singulier, c'est-à-dire que $\partial H'/\partial l_\alpha$ n'est pas nul pour P.

On désignera par $A_{A_1 A_2 \ldots A_p}^{B_1 B_2 \ldots B_p}$ le coefficient de $P_{B_1}^{A_1} P_{B_2}^{A_2} \ldots P_{B_p}^{A_p}$ (en posant pour abréger $P_{B_s}^{A_s} \equiv P_{B_s}^{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_t, A_s} l_{\alpha_1} l_{\alpha_2} \ldots l_{\alpha_t}$), dans le développement de H; le nombre p sera appelé le corang de A.

Soit $A_{12\ldots k_1}^{12\ldots k_1}$, par exemple, un coefficient tel que tous les coefficients de corang inférieur soient divisibles par H' et que lui-même ne soit pas divisible par H' (on supposera de plus que P ne l'annule pas exceptionnellement).

Le corang k_1 de ce coefficient sera appelé le corang principal de la caractéristique envisagée. On désignera par χ_1 la plus grande puissance de H' commune aux k_1^2 coefficients :

$$A_{12\ldots(\bar{A}-1)(\bar{A}+1)\ldots k_1}^{12\ldots(\bar{D}-1)(\bar{D}+1)\ldots k_1} \qquad (1 \leq \bar{A} \leq k_1,\ 1 \leq \bar{D} \leq k_1),$$

de corang $k_1 - 1$ et l'on appellera χ_1 la multiplicité du corang principal,

On définira les fractions rationnelles $\mathcal{A}_{\bar{D}}^{\bar{A}}$ par la formule

$$(-1)^{(\bar{A}+\bar{D})} \frac{A_{12\ldots(\bar{A}-1)(\bar{A}+1)\ldots k_1}^{12\ldots(\bar{D}-1)(\bar{D}+1)\ldots k_1}}{A_{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}^{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}} \equiv H'^{\chi_1} \mathcal{A}_{\bar{D}}^{\bar{A}},$$

où l'on ne somme pas en $\bar{A}$ et $\bar{D}$. On suppose que P n'annule pas exceptionnellement tous les $\mathcal{A}_{\bar{D}}^{\bar{A}}$.

Soit $\mathcal{A}$ le déterminant des $\mathcal{A}_{\bar{D}}^{\bar{A}}$. On désignera, comme tout à l'heure. par $B_{\bar{A}_1\ldots\bar{A}_p}^{\bar{B}_1\ldots\bar{B}_p}$ ses coefficients. Soit $B_{12\ldots k_2}^{12\ldots k_2}$, par exemple un coefficient tel que tous les coefficients de $\mathcal{A}$ de corang inférieur soient divisibles par H' et que lui-même ne le soit pas (on suppose que P ne l'annule pas exceptionnellement).

Le corang k_2 sera appelé le 2e corang de la caractéristique ($k_2 < k_1$). Si k_2 n'est pas nul, on désignera par χ_2 la plus grande puissance de H' commune aux coefficients : $B_{12\ldots(\bar{\bar{A}}-1)(\bar{\bar{A}}+1)\ldots k_2}^{12\ldots(\bar{\bar{D}}-1)(\bar{\bar{D}}+1)\ldots k_2}$ $(1 \leq \bar{\bar{A}} \leq k_2,\ 1 \leq \bar{\bar{D}} \leq k_2)$ de corang $k_2 - 1$ et l'on appellera χ_2 la multiplicité du 2e corang. On définira les $\mathcal{B}_{\bar{\bar{D}}}^{\bar{\bar{A}}}$ par la formule

$$(-1)^{(\bar{\bar{A}}+\bar{\bar{D}})} \frac{B_{12\ldots(\bar{\bar{A}}-1)(\bar{\bar{A}}+1)\ldots k_2}^{12\ldots(\bar{\bar{D}}-1)(\bar{\bar{D}}+1)\ldots k_2}}{B_{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}^{12\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}} \equiv H'^{\chi_2} \mathcal{B}_{\bar{\bar{D}}}^{\bar{\bar{A}}}$$

où l'on ne somme pas en $\overline{\overline{\mathrm{A}}}$ et $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$; P n'annule pas exceptionnellement tous les $\mathcal{B}_{\overline{\overline{\mathrm{D}}}}^{\overline{\overline{\mathrm{A}}}}$.

On formera alors $\mathcal{B}$, déterminant des $\mathcal{B}_{\overline{\overline{\mathrm{D}}}}^{\overline{\overline{\mathrm{A}}}}$ et ainsi de suite on définira les corangs successifs k_i et leur multiplicité χ_i jusqu'à ce qu'on rencontre un corang nul; pour ce dernier, on ne définira pas de multiplicité.

3. Le problème qu'on se pose est de déterminer les conditions auxquelles sont assujetties les discontinuités $\mathrm{Y}_l^{\mathrm{B}}$. La méthode employée consiste à dériver l'équation (1) au sens des distributions, et à en déduire les relations sur les dérivées des $\mathrm{Y}_l^{\mathrm{B}}$.

4. On obtient finalement le *théorème :*

I. *La multiplicité totale d'une caractéristique est la somme des produits de ses corangs par leur multiplicité associée.*

II. *La propagation des discontinuités des dérivées* $t^{\text{ièmes}}$ *se fait le long de droites, rayons, qui sont les trajectoires des vecteurs conjugués du plan caractéristique par rapport aux cônes élémentaires* H'; *autrement dit les* $\mathrm{Y}_l^{\mathrm{B}}$ *satisfont à un système d'équations différentielles où la variable repère un point du rayon.*

III. *Convenons d'ordonner ces équations différentielles en appelant d'indice* 1 *celles de plus bas ordre, d'indice* 2 *celles d'ordre immédiatement supérieur et ainsi de suite. Le système différentiel est composé de la façon suivante :*

a. Le nombre d'équations différentielles est égal au corang principal k_1. *Le nombre d'équations d'indice i est égal à la différence du* $i^{\text{ième}}$ *corang et du* $(i+1)^{\text{ième}}$ *corang.*

b. L'ordre des équations d'indice i est égal à la somme des multiplicités des i premiers corangs.

Donnons comme exemple le cas d'une caractéristique de corangs k_1 et k_2; $k_3=0$; de multiplicités associées χ_1 et χ_2. On posera $l^\alpha \equiv \partial \mathrm{H}'/\partial l_\alpha$. On a sur P le système

$$\underbrace{l^\alpha l^\beta \ldots\ldots l^\varepsilon}_{\chi_1+\chi_2 \text{ facteurs}} \partial_{\alpha\beta\ldots\varepsilon} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}} = 0 \qquad \left(1 \leqq \overline{\overline{\mathrm{D}}} \leqq k_2\right);$$

$$\underbrace{l^\alpha l^\beta \ldots l^\delta}_{\chi_1 \text{ facteurs}} \partial_{\alpha\beta\ldots\delta} \mathrm{Y}_l^{\hat{\overline{\mathrm{C}}}} = \frac{\mathrm{B}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}^{12\ldots(\overline{\overline{\mathrm{D}}}-1)\hat{\overline{\mathrm{C}}}(\overline{\overline{\mathrm{D}}}+1)\ldots k_2}}{\mathrm{B}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}^{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_2}} \underbrace{l^\alpha l^\beta \ldots l^\delta}_{\chi_1 \text{ facteurs}} \partial_{\alpha\beta\ldots\delta} \mathrm{Y}_l^{\overline{\overline{\mathrm{D}}}}, \qquad \text{avec} \quad k_2 < \hat{\overline{\mathrm{C}}} \leqq k_1.$$

Les autres discontinuités $\mathrm{Y}_l^{\hat{\mathrm{C}}}$ $(k_1 < \hat{\mathrm{C}} \leqq m)$ sont données en fonction des précédentes par

$$\mathrm{Y}_l^{\hat{\mathrm{C}}} = \frac{\mathrm{A}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}^{12\ldots(\overline{\mathrm{D}}-1)\hat{\mathrm{C}}(\overline{\mathrm{D}}+1)\ldots k_1}}{\mathrm{A}_{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}^{12\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots k_1}} \mathrm{Y}_l^{\overline{\mathrm{D}}}.$$

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) J. Hadamard, *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique*, Chelsea-New-York, 1949.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Quelques propriétés des formules d'ajustement obtenues par application du principe de Whittaker au lissage local par polynomes.* Note (*) de M. **Michel Ritout**, transmise par M. Léopold Escande.

Quelques propriétés des formules d'ajustement obtenues à partir de polynomes approchant une suite de points suivant le critère de Whittaker sont étudiées. Un exemple numérique tend à illustrer la souplesse de la méthode.

1. Soit à trouver la valeur ajustée y_0 correspondant à la valeur brute v_0 de la suite à abscisses équidistantes $\ldots, v_{-k}, \ldots, v_{-1}, v_0, v_1, \ldots, v_k, \ldots,$

Nous avons vu dans une Note précédente ([1]) qu'on représente cette suite, dans l'intervalle $(-m, +m)$, par le polynome de degré $2p$,

$$\mathrm{P}(x) \equiv a_0 + a_1 x + \ldots + a_{2p} x^{2p},$$

qui réalise Min $(\lambda^2 \mathrm{S} + \mathrm{F})$, avec

$$\mathrm{S} = \left(\delta^3 \mathrm{P}_{-m+\frac{1}{2}}\right)^2 + \left(\delta^3 \mathrm{P}_{-m+\frac{3}{2}}\right)^2 + \ldots + \left(\delta^3 \mathrm{P}_{m-\frac{1}{2}}\right)^2 \quad \text{et} \quad \mathrm{F} = \sum_{k=-m}^{+m} (\mathrm{P}_k - v_k)^2.$$

On prend alors $y_0 = \mathrm{P}_0 = a_0$, et l'on obtient le système des équations normales

$$(\mathrm{I}) \quad \left[\begin{array}{cc|ccc} \Sigma_0 & \Sigma_2 & \Sigma_4 & \ldots & \Sigma_{2p} \\ \Sigma_2 & \Sigma_4 & \Sigma_6 & \ldots & \Sigma_{2p+2} \\ \hline \Sigma_4 & \Sigma_6 & \Sigma_8 + \lambda^2 s_{4,4} & \ldots & \Sigma_{2p+4} + \lambda^2 s_{4,2p} \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \Sigma_{2p} & \Sigma_{2p+2} & \Sigma_{2p+4} + \lambda^2 s_{4,2p} & \ldots & \Sigma_{4p} + \lambda^2 s_{2p,2p} \end{array}\right] \times \begin{bmatrix} a_0 \\ a_2 \\ a_4 \\ \ldots \\ a_{2p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{M}_0 \\ \mathrm{M}_2 \\ \mathrm{M}_4 \\ \ldots \\ \mathrm{M}_{2p} \end{bmatrix}.$$

Avec

$$\Sigma_j = \sum_{k=-m}^{+m} k^j, \qquad \mathrm{M}_j = \sum_{k=-m}^{+m} k^j v_k$$

et

$$s_{n,j} = 2\sum_{k=1}^{m} [(k+1)^j - 3k^j + 3(k-1)^j - (k-2)^j] \times [(k+1)^n - 3k^n + 3(k-1)^n - (k-2)^n].$$

(I) s'écrit $\mathrm{A}\,a = \mathrm{M}$, avec des notations évidentes.

Théorème 1. — *De par la forme des équations normales et la façon dont elles ont été obtenues, on voit que, si l'on passe du degré $2p$ au degré $2p+1$, les formules d'ajustement correspondantes restent inchangées.*

2. Si $\mathrm{B} = \mathrm{A}^{-1}$ a pour première ligne $b_{11}, b_{12}, \ldots, b_{1,p+1}$, on a

$$y_0 = b_{11}\mathrm{M}_0 + b_{12}\mathrm{M}_2 + \ldots + b_{1,p+1}\mathrm{M}_{2p},$$

finalement, la résolution du système (I) se ramène au calcul des

$$b_{1i} = \frac{\mathfrak{A}_{1i}}{\Delta},$$

si $\Delta = \text{dét}(A)$ et si $\mathfrak{A}_{1i}$ est le cofacteur de l'élément A_{1i} de A.

2.1. *Influence du paramètre* λ^2. — *a*. Dans le cas du degré 2, les formules sont indépendantes de λ^2. Ce sont alors les formules classiques de Sheppard pour le degré 2 :

$$(1) \qquad y_0 = \frac{M_0 \Sigma_4 - M_2 \Sigma_2}{\Sigma_0 \Sigma_4^2 - \Sigma_2^2}.$$

b. Dans le cas du degré $2p$, il est facile de voir que, lorsque λ^2 tend vers l'infini, on a

$$\Delta \sim C(\Sigma_0 \Sigma_4 - \Sigma_2^2)(\lambda^2)^{p-1}, \qquad \mathfrak{A}_{11} \sim C\Sigma_4(\lambda^2)^{p-1}, \qquad \mathfrak{A}_{12} \sim -C\Sigma_2(\lambda^2)^{p-1},$$

$\mathfrak{A}_{13}, \ldots, \mathfrak{A}_{1,p+1}$ étant des infiniment grands d'ordre inférieur à $p-1$ en λ^2.

Donc, à la limite, on retrouve la formule (1).

Théorème 2. — *Lorsque le paramètre λ^2 varie de* 0 *à* $+\infty$, *les formules obtenues pour le degré* $2p$ *varient de façon continue, depuis les formules de Sheppard pour le degré* $2p$, *jusqu'aux formules de Sheppard pour le degré* 2.

3. Autre écriture de nos formules. — Si l'on pose

$$L_k = L_{-k} = b_{11} + k^2 b_{12} + \ldots + k^{2p} b_{1,p+1},$$

la valeur ajustée d'une valeur v_n de la suite s'écrit

$$(2) \qquad y_n = \sum_{k=-m}^{+m} L_k v_{n-k}.$$

4. Cas particulier de l'approximation de polynomes. — 4.1. Rappelons qu'une formule d'ajustement du type (2) est dite exacte pour le degré q si elle redonne exactement les valeurs v_n de tout polynome de degré $\leqq q$.

Il est facile de voir que cette définition équivaut aux égalités

$$n^s = \sum_{k=-m}^{+m} (n-k)^s L_k \qquad (s = 0, 1, 2, \ldots, q).$$

4.2. En revenant à la définition des L_k, on démontre facilement que :

Théorème 3 :

A. *Quel que soit* λ^2, *les formules obtenues au degré* $2p$ *sont exactes pour le degré* 3.

B. *Pour* $\lambda^2 = 0$ (*formules de Sheppard*), *les formules obtenues au degré* $2p$ *sont exactes pour le degré* $2p+1$.

5. ÉTUDE D'UN EXEMPLE. — Il est relatif au degré 4 avec $2m + 1 = 15$. Les valeurs brutes ont été obtenues par troncature à partir de données numériques qui sont, à un coefficient près, les valeurs du flux sur l'axe d'une spire circulaire parcourue par un courant.

Valeurs exactes (e_k).	Valeurs brutes (v_k).	$10^4 \mid v_k - e_k \mid$ ($10^4 \Delta v_k$).	Valeurs ajustées (y_k).	$10^4 \mid y_k - e_k \mid$ ($10^4 \Delta y_k$).	Amélioration [$10^4(\Delta v_k - \Delta y_k)$].
		$\lambda^2 = \frac{10^4}{72}$.			
2,7278	2,72	78	2,7292	14	64
2,5577	2,55	77	2,5604	27	50
2,3888	2,38	88	2,3913	25	63
2,2241	2,22	41	2,2264	23	18
2,0660	2,06	60	2,0664	4	56
1,9158	1,91	58	1,9146	12	46
1,7743	1,77	43	1,7722	21	22
1,6420	1,64	20	1,6395	25	— 5
1,5189	1,51	89	1,5160	29	60
1,4047	1,40	47	1,4013	34	13
1,2993	1,29	93	1,2954	39	54
1,2020	1,20	20	1,1980	40	—20

Erreur moyenne sur les v_k : 59.10^{-4}.
Amélioration moyenne : 35.10^{-4}.
Donc, réduction de l'erreur moyenne : 60 %.

(*) Séance du 2 juillet 1962.
(1) WHITTAKER et ROBINSON, *The Calculus of Observations.*
(2) I. J. SCHŒNBERG, *Contributions to the Problem of Approximation of Equidistant Data* (*Q. A. M.*, 4, n° 1).
(3) M. RITOUT, *Interpolation et Approximation* (Publications de l'Institut de Calcul Numérique de Toulouse, 39, allées Jules-Guesde, Toulouse, *I. C. N. T.*, I 1 et *I. C. N. T.*, I 4).
(4) M. RITOUT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 454.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le coefficient de corrélation d'une variable aléatoire par rapport à une fonction aléatoire définie sur* T. Note (*) de M. **Jean Legoupil**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Théorème I. — *Si* Y, X(t) *et* $\rho(t)$ *vérifient les hypothèses du théorème* II *de la Note précédente* [1] :

1° *Le coefficient de corrélation de* Y *et de* $\int_T \rho(t)\, X(t)\, dt$ *est inférieur ou égal au coefficient de corrélation* $\mathcal{C}$ *de* Y *et de* Y_X (défini au théorème II, Note I), *on a*

$$\mathcal{C} = \sqrt{\frac{\sum_i \lambda_i f_i^2}{E[Y - E(Y)]^2}}$$ (λ_i et f_i ayant été définis au théorème II, Note I).

2° *Si et seulement si la série* $\sum_i \lambda_i^2 f_i^2$ *converge, il existe* $\rho(t) \in L_2(T)$ *telle qu'il y ait égalité, ces* $\rho(t)$ *étant le produit d'une constante positive par la (ou les) solution(s) de l'équation*

$$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho(t)\, (X(t) - E[X(t)])\, dt\right]^2 = B \qquad (cf. \text{ Note I}).$$

3° *Dans le cas général où* $\sum_i \lambda_i^2 f_i^2$ *n'est pas nécessairement convergente, si* $\rho_1(t), \ldots, \rho_n(t), \ldots$ *est une suite de fonctions de* $L_2(T)$ *telles que*

$$E\left[Y - E(Y) - \int_T \rho_n(t)\, (X(t) - E[X(t)])\, dt\right]^2 \to B,$$

le coefficient de corrélation de Y *et de* $\int_T \rho_n(t)\, X(t)\, dt$ *tend, quand* $n \to +\infty$, *vers* $\mathcal{C}$.

4° *On a*

$$E(Y - Y_X)^2 = E(Y^2)(1 - \mathcal{C}^2);$$

si $\mathcal{C} = 1$:

$$\text{Prob}(Y = Y_X) = 1;$$

si $\mathcal{C} = 0$:

$$E[(Y - E(Y))(X(t) - E[X(t)])] = 0 \quad \text{presque partout.}$$

$\mathcal{C}$ *sera appelé le coefficient de corrélation de* Y *et de* X(t) *sur* T. *Cette définition suppose le choix d'un sens précis (quelconque) pour* $\int_T \rho(t)\, X(t)\, dt$.

Théorème II. — *Si les hypothèses du théorème* I *sont vérifiées et*

si $\rho_1(t), \ldots, \rho_l(t), \ldots$ *sont des fonctions de* $L_2(T)$ *formant un système complet, le coefficient de corrélation multiple de* Y *et des* L *variables aléatoires* $\int_T \rho_l(t)\, X(t)\, dt$ $(l = 1, 2, \ldots, L)$ *tend vers* $\mathcal{C}$ *quand* $L \to +\infty$.

THÉORÈME III. — *Si les hypothèses du théorème* I *sont vérifiées et si l'intervalle* T *est divisé en* n *intervalles* T_i :

1° *La régression multiple de* Y *par rapport aux* n *variables aléatoires* $\int_{T_i} X(t)\, dt$ *converge en moyenne quadratique (m. q.) vers* Y_X *lorsque* $n \to +\infty$ *de telle manière que le plus grand des* $T_i \to 0$.

2° *Le coefficient de corrélation multiple de* Y *et des* n *variables aléatoires* $\int_{T_i} X(t)\, dt$ *est inférieur ou égal à* $\mathcal{C}$. *Il tend vers* $\mathcal{C}$ *quand le plus grand des* $T_i \to 0$ *(n tend alors vers l'infini).*

Dans le théorème IV nous considérerons n valeurs $t_i \in T$ et nous supposerons que $\int_T \rho(t) X(t)\, dt$ $(\rho(t) \in L_2(T))$ qui intervient dans la définition de $\mathcal{C}$ est définie comme limite m. q. de l'intégrale — R — m. q. $\int_T \rho_p(t)\, X(t)\, dt$ lorsque $p \to +\infty$. $\rho_p(t)$ étant le terme général d'une suite de fonctions continues sur l'intervalle fermé T et convergeant en moyenne sur T vers $\rho(t)$, $X(t)$ sera une fonction aléatoire du deuxième ordre continue m. q. sur T.

THÉORÈME IV. — *Si* $X(t)$ *est une fonction aléatoire du deuxième ordre définie et continue m. q. sur l'intervalle fermé* T *et si* Y *est une variable aléatoire ayant un moment du deuxième ordre, lorsque* $n \to +\infty$ *de telle manière que le plus grand des* $t_i - t_{i-1} \to 0$:

1° *La régression multiple de* Y *par rapport aux n v. a.* $X(t_i)$ *converge m. q. vers* Y_X.

2° *Le coefficient de corrélation multiple* $\mathcal{C}_n$ *de* Y *et des n v. a.* $X(t_i)$ *tend vers* $\mathcal{C}$.

Quels que soient les t_i, $\mathcal{C}_n \leq \mathcal{C}$.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) J. LEGOUPIL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 621.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Des oscillations tridimensionnelles dans un canal à houle. Calcul approché du déplacement des particules liquides, relatif au mouvement irrotationnel.* Note (*) de M. **Pierre Gaillard**, transmise par M. Henri Villat.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)] nous avons décrit le phénomène tridimensionnel analysé ici et nous avons explicité, au second ordre inclusivement près par rapport aux cambrures, l'équation cartésienne de la surface libre et le déplacement des particules liquides relatifs au mouvement sans transport de masse. Nous considérons ici le mouvement irrotationnel. L'équation cartésienne de la surface libre correspondante est donnée en (1).

L'expression du déplacement des particules $\vec{M}_r$ à l'aide des variables x_0, y_0, z_0, est liée à $\vec{M}_s$ par la relation

$$\text{(IB 2)} \qquad \vec{M}_r(x_0, y_0, z_0, t) = \vec{M}_s(x_0, y_0, z_0, t) + \vec{C}_r(x_0, y_0, z_0)\,t,$$

où t désigne la variable temporelle. En d'autres termes, on observe un champ de dérive continue des particules liquides, dont la vitesse $\vec{C}_r$ a pour expression

$$\text{(IB 3)} \qquad \vec{C}_r = \vec{C}_{r0} + \overrightarrow{\text{grad}}\,(D_1 + D_2).$$

a. $D_1(x_0, y_0, z_0)$ est un potentiel harmonique dans le domaine envisagé, de valeur nulle à la surface libre (c'est-à-dire pour $z_0 = 0$). Ses dérivées normales aux parois du canal sont nulles. Ce potentiel ne peut être entièrement déterminé que si l'on précise les conditions frontières aux extrémités du canal. Il n'a cependant aucune influence sur l'équation cartésienne de la surface libre. Nous le négligeons dans ce qui suit.

b. $D_2(x_0, y_0, z_0)$ a pour expression

$$\text{(IB 4)} \qquad D_2(x_0, y_0, z_0) = -\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \nu}{8\,\text{sh}\,\mu_j h\,\text{sh}\,\mu_k h} \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} \frac{\mu_j - \varepsilon_3 \mu_k}{\Gamma_{1jk}\,\text{sh}\,\Gamma_{1jk} h}\,\Psi_{3jk}\,\text{sh}\,\sigma_{3jk} h$$

$$\begin{array}{l|l} \nu_j = \nu_k = \nu & \times \sin[(\mu_{1j} - \mu_{1k})x_0 - (\varphi_j - \varphi_k)] \cos u_{2jk}\,\text{ch}\,\Gamma_{1jk}(z_0 + h) \\ \mu_j \neq \mu_k & \text{où} \quad \Gamma^2_{1jk} = (\mu_{1j} - \mu_{1k})^2 + \sigma^2_{2jk}. \end{array}$$

c. le vecteur $\vec{C}_{r0}$ a pour composantes

$$C_{\alpha r0} = \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j^2 \nu_j \mu_{1j}}{4\,\text{sh}^2 \mu_j h} [\rho^2_{1j} \cos 2u_{2j}\,\text{ch}\,2u_{3j} - \rho^2_{2j} \cos 2u_{2j} + \text{ch}\,2u_{3j}]$$

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Big| \qquad + \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j u_k \nu}{8\,\text{sh}\,\mu_j h\,\text{sh}\,\mu_k h} \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} (\mu_{2j} + \mu_{1k})\,\Psi_{3jk}$$

$$\times \cos[(\mu_{1j} - \mu_{1k})x_0 - (\varphi_j - \varphi_k)] \cos u_{2jk}\,\text{ch}_{3jk};$$

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Big| \quad C_{\beta r 0} = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \nu}{8 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} (\mu_{2j} - \varepsilon_2 \mu_{2k}) \Psi_{3jk}$$
$$\times \sin[(\mu_{1j} - \mu_{1k}) x_0 - (\varphi_j - \varphi_k)] \sin u_{2jk} \operatorname{ch} u_{3jk};$$

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Big| \quad C_{\gamma r 0} = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \nu}{8 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} (\mu_j - \varepsilon_3 \mu_k) \Psi_{3jk}$$
$$\times \sin[(\mu_{1j} - \mu_{1k}) x_0 - (\varphi_j - \varphi_k)] \cos u_{2jk} \operatorname{sh} u_{3jk}.$$

Ψ_{3jk} désigne la valeur de Ψ_{jk} relative à $\varepsilon_1 = -1$. D'autre part, dans (¹), il faut lire $\sigma_{3jk} = \mu_j + \varepsilon_3 \mu_k$.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(¹) P. GAILLARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 47.

(²) P. GAILLARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 463.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude des jets bidimensionnels. Déviation théorique et expérimentale.* Note (*) de MM. **Louis A. Sackmann** et **Henri Reitzer**, transmise par M. Henri Villat.

1. *Introduction.* — Dans la présente Note nous exposons les résultats de la déviation partielle d'un jet d'eau de section carrée par un obstacle plan perpendiculaire à l'écoulement, déviation que nous appelons « déviation par seuil de hauteur variable » pour rappeler son caractère hydrodynamique théorique.

2. *Méthode expérimentale.* — Le jet est produit par une tuyère cylindrique de section carrée à entrée profilée. Le déviateur se compose essentiellement de deux panneaux parallèles guidant le jet et d'un obstacle à arête vive se déplaçant entre les panneaux de guidage. Il est entièrement exécuté en plexiglas, ce qui permet de déterminer les angles de déviation par voie photographique.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus avec les conditions suivantes : hauteur de la veine à dévier $L_0 = 26{,}5$ mm, vitesse sur l'axe du jet en l'absence de déviation $U_{l=0} = 5{,}03$ m/s.

3. *Résultats.* — Le jet de hauteur L_0 est intercepté à la distance d de l'orifice par un obstacle de hauteur l (*fig.* 1). En aval de l'obstacle, le jet prend une direction qui fait un angle θ_1 avec la direction primitive et sa hauteur est réduite à L_1. La théorie des sillages permet de déterminer entièrement l'écoulement [(1), (2)].

En notant la vitesse complexe $w = V_1 e^{-i\omega}$ avec $\omega = \theta + i\tau$, en appelant $\varepsilon = e^{\tau_0} = L_1/L_0 = V_0/V_1$ et en prenant l'origine des coordonnées au pied de l'obstacle les lignes de jet (lignes λ) sont définies par les équations paramétriques suivantes :

Ligne λ_1 :

$$\frac{\pi}{\varepsilon L_0} x = \operatorname{ch}\tau_0 \operatorname{Log}\frac{\operatorname{ch}\tau_0 - \cos\theta}{\operatorname{ch}\tau_0 + \cos\theta} + \cos\theta_1 \operatorname{Log}\frac{\cos\theta_1 + \cos\theta}{\cos\theta_1 - \cos\theta},$$

$$\frac{\pi}{\varepsilon L_0}(y - l) = \sin\theta_1 \operatorname{Log}\frac{(\sin\theta + \sin\theta_1)(1 - \sin\theta_1)}{(\sin\theta - \sin\theta_1)(1 + \sin\theta_1)} + 2\operatorname{sh}\tau_0 \operatorname{arctg}\frac{(1 - \sin\theta)\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{sh}\tau_0 + \sin\theta},$$

Ligne λ_2 :

$$\frac{\pi}{\varepsilon L_0}(x + d) = \operatorname{ch}\tau_0 \operatorname{Log}\frac{(\operatorname{ch}\tau_0 - \cos\theta)(\operatorname{ch}\tau_0 + 1)}{(\operatorname{ch}\tau_0 + \cos\theta)(\operatorname{ch}\tau_0 - 1)} + \cos\theta_1 \operatorname{Log}\frac{(\cos\theta + \cos\theta_1)(1 - \cos\theta_1)}{(\cos\theta - \cos\theta_1)(1 + \cos\theta_1)},$$

$$\frac{\pi}{\varepsilon L_0}(y - L_0) = \sin\theta_1 \operatorname{Log}\frac{\sin\theta + \sin\theta_1}{\sin\theta_1 - \sin\theta} - 2\operatorname{sh}\tau_0 \operatorname{arctg}\frac{\sin\theta}{\operatorname{sh}\tau_0}.$$

La figure 1 représente les écoulements théorique et expérimental dans le cas de $l/L_0 = 0{,}755$. Les lignes de jet issues de l'orifice (ligne λ_2) sont confondues au départ et à environ au 1/3 de la distance d la ligne expérimentale se détache nettement pour tendre vers une direction qui diffère

de 6° de la direction calculée. Les lignes partant du bord de l'obstacle (lignes λ_1) sont séparées dès leur naissance. La ligne théorique présente

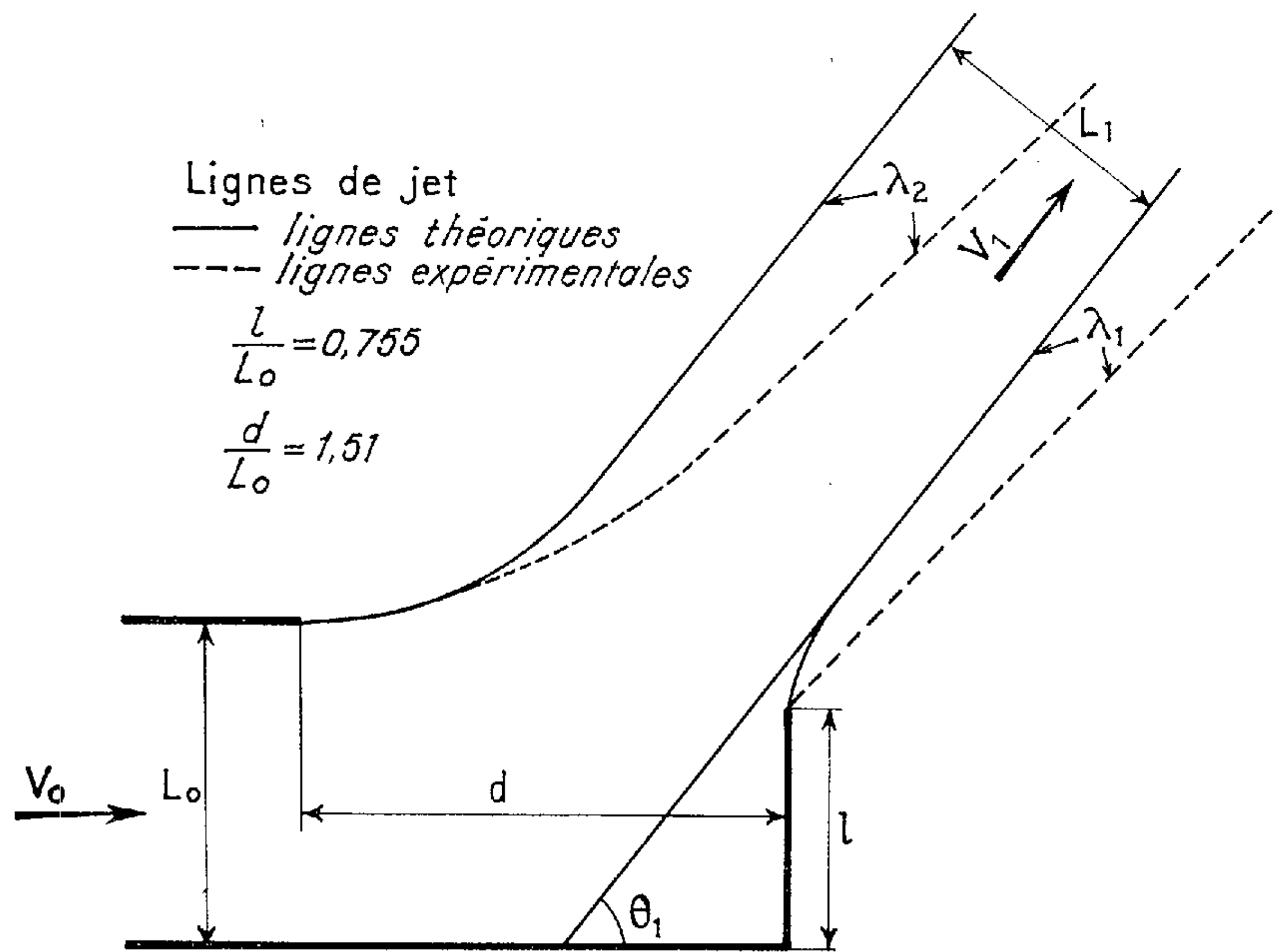


Fig. 1.

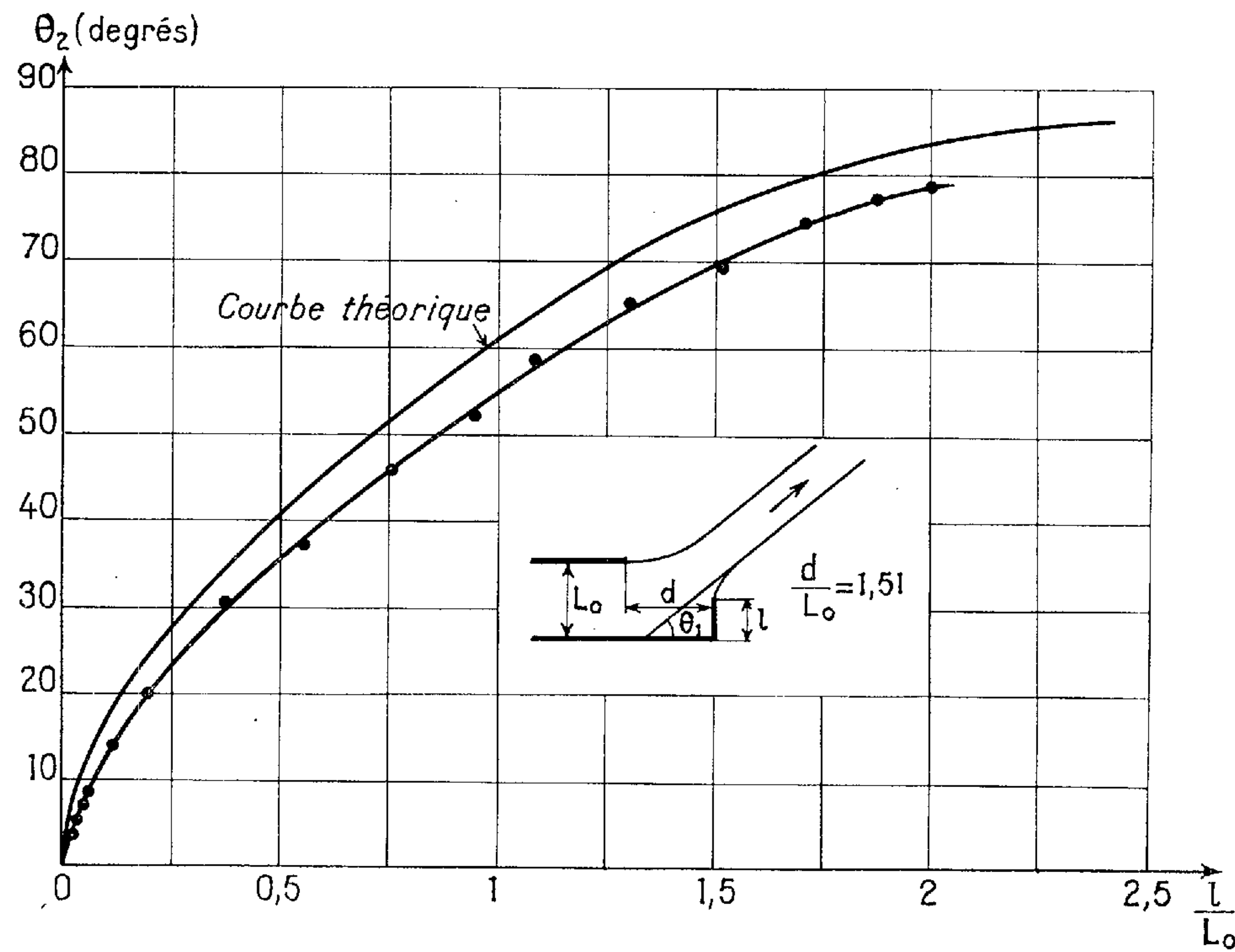


Fig. 2.

une courbure bien régulière alors que la ligne expérimentale présente une nette cassure au niveau de l'obstacle.

La figure 2 représente les déviations théorique et expérimentale en fonction de la hauteur de l'obstacle.

La courbe théorique d'équation

$$\pi \frac{l}{L_0} = \pi(1 - \cos\theta_1) + 2(\varepsilon^2 - 1)\,\mathrm{arctg}\,\varepsilon + 2\varepsilon \sin\theta_1 \,\mathrm{Log}\,\mathrm{tg}\left(\frac{\theta_1}{2} + \frac{\pi}{4}\right)$$

possède à l'origine une tangente de pente infinie. θ_1 croît très rapidement avec l/L_0 et tend asymptotiquement vers $\pi/2$ quand l/L_0 augmente indéfiniment.

La courbe expérimentale montre l'évolution de l'angle θ_1 pour l/L_0 variant de 0 à 2. L'amplitude de la déviation est considérable pour des obstacles de très faible hauteur. L'échelle de la courbe est trop petite pour rendre compte du phénomène quand l tend vers zéro. Mais le jet dévie déjà de plusieurs degrés pour des hauteurs de quelques 1/10 de millimètre.

Remarque. — Deux autres modes de déviation ont également fait l'objet d'une étude expérimentale : par volet et par aube. Les résultats paraîtront dans une publication spéciale.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) H. VILLAT, *Aperçus théoriques sur la résistance des fluides*, Gauthier-Villars, Paris, 1920.

(2) M. KADOCH, *Mécanisme de la déviation des jets propulsifs* (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 124).

HYDRAULIQUE. — *Modèle réduit d'une installation hydraulique avec cheminée d'équilibre à fonctionnement entièrement automatique.* Note (*) de MM. **Lefteri Sideriadès** et **Jean Brunel**, présentée par M. Louis de Broglie.

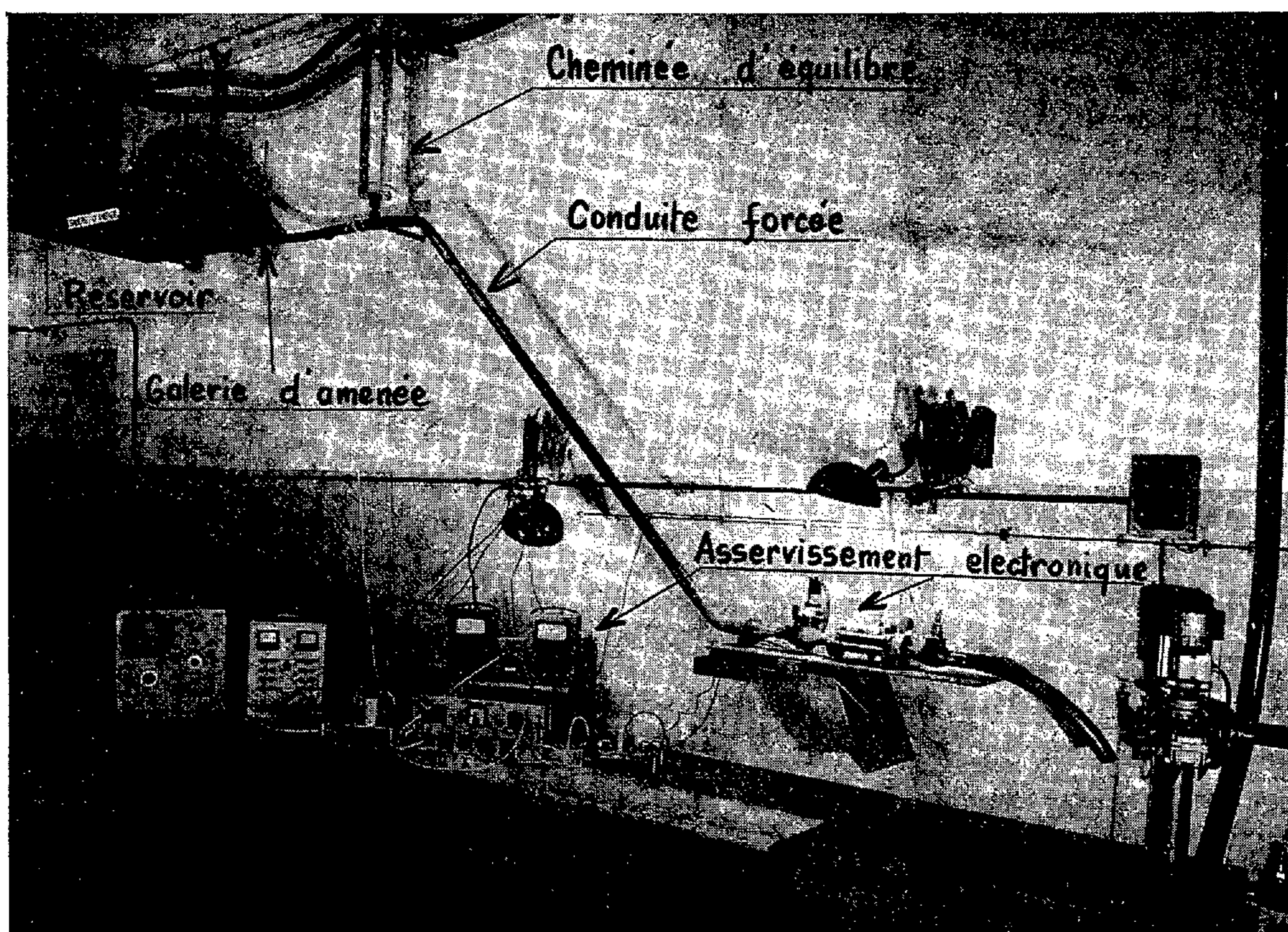
1. Les oscillations non linéaires présentées par un système hydraulique comportant une cheminée d'équilibre, constituent un exemple typique de Mécanique non linéaire. Pour vérifier les résultats théoriques que nous avons obtenus, notamment du point de vue de la stabilité, à l'aide des méthodes topologiques, et qui ont été résumés dans de précédentes Notes, il nous a paru nécessaire de réaliser une pareille installation hydraulique à l'échelle du laboratoire. Car, depuis le premier appareil à asservissement manuel, dû à M. Danel (1930), de nombreuses réalisations de laboratoire ont été faites, mais aucune, à notre connaissance, n'utilise un asservissement électronique permettant de reconstituer le fonctionnement entièrement automatique du système avec la précision et la rapidité requises par la réduction de l'échelle réelle. Nous décrivons succintement ci-après les principes essentiels qui nous ont conduits à la réalisation du modèle réduit dont la figure 1 représente une vue d'ensemble.

2. Le réservoir d'entrée, représentant le lac, est de forme parallélépipédique suffisamment grand pour que le niveau de l'eau puisse être considéré comme constant; dans ce but, une pompe auxiliaire, placée dans le réservoir de sortie, permet de réaliser un circuit fermé pour l'écoulement de l'eau. La galerie d'amenée est constituée par un tuyau rigide cylindrique de 25 m de longueur et de 40 mm de diamètre. On dispose de plusieurs modèles de cheminées en plexiglass de section variable, de hauteur 1 m. La conduite forcée est un tube de même diamètre que la galerie d'amenée. La turbine est constituée par une petite hélice, de rendement excellent, entraînant une génératrice tachymétrique à faible couple. La dénivellation entre la turbine et le niveau dans le réservoir est de 2,25 m. Nous avons réalisé l'asservissement classique $Q(H+Z) = \text{Cte}$; mais comme on peut le constater d'après ce qui suit, le principe utilisé est applicable à tout autre type d'asservissement.

3. La hauteur $H+Z$ repérable d'après le niveau d'eau dans la cheminée est traduite par une tension électrique rigoureusement proportionnelle. Dans ce but, on enrobe la cheminée avec deux feuilles très minces d'aluminium, de dimensions données, qu'on place en regard l'une de l'autre, de manière à constituer les armatures d'un condensateur linéairement variable avec la hauteur d'eau. Ce condensateur est couplé à un oscillateur du type plaque accordée à l'aide d'un câble coaxial. Quant on passe de la cheminée pleine à la cheminée vide, il en résulte ainsi une variation de fréquence de l'oscillateur de 8,8 à 10,9 Mc/s. Un transformateur accordé

sur 10 Mc/s sert de liaison à un discriminateur du type comparateur de phase, conçu de manière à conserver la phase de la tension ainsi détectée. On peut de cette manière obtenir sur un filtre, placé dans le circuit du discriminateur, une tension continue, rigoureusement proportionnelle à la hauteur d'eau dans la cheminée, et variant, dans la gamme précédente des fréquences de l'oscillateur, de 0,4 à 2,3 V qu'il suffit ensuite d'amplifier en classe A.

Ce procédé de mesure est extrêmement sensible (plus de 1 V par centimètre d'eau), ne comporte aucune inertie, et sa simplicité permet de l'utiliser aussi bien pour des cheminées de quelques dizaines de centimètres de diamètre que pour des tubes de Pitot beaucoup plus fins.



4. Le débit Q, plus facile à mesurer, est converti directement en tension électrique proportionnelle, en agissant sur l'enroulement tachymétrique, monté en génératrice continue, d'un micromoteur. La tension ainsi obtenue est de l'ordre de 100 V pour une vitesse de rotation de la turbine de 2 000 t/mn.

5. Pour obtenir l'asservissement $Q(H + Z) = \text{Cte}$, on réalise enfin un servomécanisme constitué de la manière suivante. On forme le produit des deux tensions précédemment obtenues à l'aide d'un multiplicateur électronique. Ce produit est comparé à une tension fixe de référence, qui schématise la puissance de réglage du système hydraulique, à l'aide d'un déphaseur cathodyne. L'écart de tension, positif ou négatif, passe

à travers un amplificateur différentiel, et commande la vitesse de rotation d'un deuxième moteur. Après démultiplication convenable, cette rotation permet d'agir sur l'angle d'ouverture d'une vanne placée à l'extrémité inférieure de la conduite forcée, et l'asservissement proposé se trouve ainsi réalisé.

6. La possibilité de traduire par des grandeurs électriques rigoureusement proportionnelles, des grandeurs hydrauliques telles qu'un débit et une hauteur d'eau variable dans un récipient cylindrique, et cela à l'aide d'éléments de servomécanismes constitués par des circuits électroniques à inertie nulle d'une part, et par des circuits mécaniques comportant des micromoteurs à très faible inertie d'autre part, permet de réaliser ainsi, à l'échelle du laboratoire, des systèmes hydrauliques pour lesquels l'asservissement imposé peut revêtir des formes très diverses.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(Centre de Recherches scientifiques industrielles et maritimes, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la recherche systématique des équations différentielles rigoureuses du mouvement plan d'un astéroïde de masse négligeable en coordonnées polaires.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Danjon.

Dans le problème plan des trois corps, on détermine les équations différentielles rigoureuses du mouvement d'un astéroïde de masse négligeable attiré par le Soleil et par une grosse planète décrivant autour du Soleil une orbite circulaire. On montre que ces équations admettent une intégrale transcendante et non uniforme.

1. f étant la constante d'attraction universelle, on considère le mouvement plan d'un astéroïde M_1 de masse négligeable, attiré par le Soleil M_0, de masse m_0, et par une grosse planète M_2, de masse m_2, qui décrit autour de M_0 une orbite circulaire de rayon $r_2 = a_2$. On rapporte M_1 et M_2 à M_0 à l'aide d'un système de coordonnées polaires de pôle M_0, d'axe polaire de direction fixe $M_0\,x$, et l'on désigne par (r_1, φ_1) les coordonnées polaires de M_1, par (a_2, φ_2) celles de M_2. L'étude du mouvement de M_1 et M_2 par rapport à M_0 se ramène à l'intégration des quatre équations différentielles

$$\text{(1)} \qquad \frac{dt}{d\varphi_2} = \frac{1}{n_2},$$

$$\text{(2)} \qquad r_2 = a_2,$$

$$\text{(3)} \qquad \frac{dt}{d\varphi_1} = \left(\frac{2r_1 r_1'^2 - r_1^2(r_1'' - r_1)}{n_1^2 a_1^3 + (n_2^2 a_2^3 - n_1^2 a_1^3)\, r_1\left((r_1^2 - a_2 \mathrm{Y})\mathrm{Z}^{-3} + a_2^{-2}\mathrm{Y}\right)}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{(4)} \qquad \left[a_2\left(\frac{a_2 - r_1\cos(\varphi_1 - \varphi_2)}{\mathrm{Z}^3} + \frac{\cos(\varphi_1 - \varphi_2)}{r_1^2}\right) - 2(m_0 + m_2)\left(\frac{1}{m_0 \mathrm{Z}} + \frac{1}{m_2 r_1}\right)\right]\left(\frac{d\varphi_2}{d\varphi_1}\right)^2 - 2\,\frac{n_2^2 a_2}{n_1^2 a_1^3}\,\mathrm{Y}\,\frac{d\varphi_2}{d\varphi_1} + \frac{n_2^2 a_2^3}{n_1^2 a_1^3}\,\frac{n_2^2}{n_2^2 a_2^3 - n_1^2 a_1^3}\,(r_1^2 + r_1'^2) = 0,$$

avec

$$\mathrm{Y} = r_1\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + r_1'\sin(\varphi_1 - \varphi_2), \qquad \mathrm{Z} = \left(r_1^2 + a_2^2 - 2r_1 a_2\cos(\varphi_1 - \varphi_2)\right)^{\frac{1}{2}},$$
$$f m_0 = n_1^2 a_1^3, \qquad f m_2 = n_2^2 a_2^3 - n_1^2 a_1^3$$

r_1' et r_1'' étant les dérivées première et seconde de r_1 par rapport à l'angle polaire φ_1 et n_1, a_1 le moyen mouvement et le demi-grand axe de l'orbite elliptique osculatrice de l'astéroïde, n_2 le moyen mouvement de l'orbite circulaire de la grosse planète.

(1) montre que la grosse planète décrit son orbite circulaire d'un mouvement uniforme. (3) résulte de l'élimination du rapport $(d^2t/d\varphi_1^2)\,(dt/d\varphi_1)$ dans les équations différentielles du problème des trois corps en coordonnées polaires [1] lorsqu'on se borne au mouvement plan et qu'on prend φ_1 pour variable indépendante. (4), qui se présente sous la forme d'une équation du second degré en $d\varphi_2/d\varphi_1$, s'obtient en remplaçant dans la troisième inté-

grale des aires ou dans l'intégrale des forces vives $dt/d\varphi_1$ et dt/φ_2 par leurs valeurs tirées des équations générales du mouvement plan et en négligeant dans ces dernières la masse de M_1.

2. Les équations (1), (3), (4) donnent théoriquement les expressions de φ_2 et r_1 en fonction de la variable indépendante φ_1. Jointes aux égalités

$$r'_1 = \left(1 - \frac{d\varphi_2}{d\varphi_1}\right) \frac{dr_1}{d(\varphi_1 - \varphi_2)}, \tag{5}$$

$$r''_1 = \left(1 - \frac{\delta\varphi_2}{d\varphi_1}\right)^2 \frac{d^2 r_1}{d(\varphi_1 - \varphi_2)^2} - \left(1 - \frac{d\varphi_2}{d\varphi_1}\right) \frac{dr_1}{d(\varphi_1 - \varphi_2)} \frac{d}{d(\varphi_1 - \varphi_2)} \left(\frac{d\varphi_2}{d\varphi_1}\right) \tag{6}$$

et à la dérivée de (4) par rapport à $\varphi_1 - \varphi_2$, qui permet d'exprimer $d(d\varphi_2/d\varphi_1)/d(\varphi_1 - \varphi_2)$ en fonction des dérivées de r_1 par rapport à $\varphi_1 - \varphi_2$ et des lignes trigonométriques de $\varphi_1 - \varphi_2$, elles conduisent à une équation différentielle du second ordre non linéaire

$$\mathrm{H}\left(m_0, m_2, a_2, \sin(\varphi_1 - \varphi_2), \cos(\varphi_1 - \varphi_2), r_1, \frac{dr_1}{d(\varphi_1 - \varphi_2)}, \frac{d^2 r_1}{d(\varphi_1 - \varphi_2)^2}\right) = 0 \tag{7}$$

que nous avons effectivement écrite, dépendant des masses m_0, m_2 et du paramètre a_2 et qui détermine la trajectoire relative de l'astéroïde M_1 dans le système de coordonnées polaires ayant pour pôle M_0 et pour axe polaire la droite $M_0 M_2$ joignant M_0 à la grosse planète M_2. (7) étant supposée résolue, (4) où r'_1 et r''_1 sont remplacés par leurs expressions (5) et (6) exprime φ_2 en fonction de φ_1.

3. μ étant une fonction de r_1, r'_1, r''_1, φ_1 définie par l'ensemble des trois égalités

$$\varphi_2 = n_2 t = 2 n_2 \sqrt{\mu} \frac{\partial \mathrm{J}}{\partial \mu}, \tag{8}$$

$$\sqrt{\mu}\, \mathrm{A} = \frac{\partial \mathrm{J}}{\partial r_1} \frac{dr_1}{d\varphi_1} \tag{9}$$

avec

$$\mathrm{J}(\mu, r_1) = \frac{\mathrm{E}^2}{\mu^2} \frac{1}{z^2} + \frac{2\mathrm{E}}{\mu} \operatorname{Log} z - \frac{z^2}{4}, \qquad \mathrm{E} = \text{constante arbitraire},$$

$$z = \sqrt{\frac{2\mathrm{E}}{\mu} + r_1} - \sqrt{r_1},$$

$$\mathrm{A} = \left(\frac{2 r_1 r_1'^2 - r_1^2 (r''_1 - r_1)}{n_1^2 a_1^3 + (n_2^2 a_2^3 - n_1^2 a_1^3)\, r_1 ((r_1^2 - a_2 \mathrm{Y}) \mathrm{Z}^{-3} + a_2^{-2} \mathrm{Y})}\right)^{\frac{1}{2}},$$

l'équation (9) où φ_2 est remplaçé par sa valeur (8) est transcendante en μ. (8), où $\mu(r_1, r'_1, r''_1, \varphi_1)$ est remplacé par sa valeur tirée de (9), exprime φ_2 — c'est-à-dire t — en fonction de r_1, r'_1, r''_1, φ_1 et l'on tire de (8) et (9) :

$$\frac{t}{2\sqrt{\mu}} \frac{d\mu}{d\varphi_1} + \sqrt{\mu}\mathrm{A} = \frac{\partial \mathrm{J}}{\partial \mu} \frac{d\mu}{d\varphi_1} + \frac{\partial \mathrm{J}}{\partial r_1} \frac{dr_1}{d\varphi_1} = \frac{d\mathrm{J}}{d\varphi_1}. \tag{10}$$

Le second membre de (10) étant une dérivée exacte, il en est de même

du premier membre et l'on a $A = dt/d\varphi_1$, ce qui redonne l'équation (4). (10) s'écrit :

$$\frac{dJ}{d\varphi_1} = \frac{d}{d\varphi_1}(t\sqrt{\mu})$$

et l'on a, D étant une seconde constante arbitraire, l'intégrale transcendante et non uniforme :

$$\frac{E^2}{\mu^2}\frac{1}{z^2} + \frac{2E}{\mu}\operatorname{Log} z - \frac{z^2}{4} = t\sqrt{\mu} + D.$$

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) TISSERAND, *Traité de Mécanique céleste*, 1, chap. 5, § 24, p. 87 et 88, Paris, Gauthier-Villars, 1889.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le laplacien d'un tenseur-spineur en Relativité générale.* Note (*) de M. **Tran Van Tan**, transmise par M. Henri Villat.

Définition et propriétés du laplacien d'un tenseur-spineur sur un espace-temps.

1. Nous appelons laplacien du p-tenseur q-spineur contravariant ψ et désignons par $\Delta\psi$ le tenseur-spineur défini [1] par la formule

$$(1)\qquad (\Delta\psi)^{a_1\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\sigma_p}=\frac{1}{q}\sum_j(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r\nabla_\lambda\nabla_\mu\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}\qquad (j=1,2,\ldots,q\neq 0),$$

où ∇ est l'opérateur de dérivation covariante dans une connexion euclidienne de V_4 et dans les termes du second membre, r occupe la $j^{\text{ième}}$ place.

Compte-tenu de la relation

$$\gamma^\lambda\gamma^\mu=\frac{1}{2}(\gamma^\lambda\gamma^\mu+\gamma^\mu\gamma^\lambda)+\frac{1}{2}(\gamma^\lambda\gamma^\mu-\gamma^\mu\gamma^\lambda)$$

et du fait que les matrices γ^α, avec l'unité e, engendrent une algèbre de Clifford :

$$(2)\qquad \gamma^\lambda\gamma^\mu+\gamma^\mu\gamma^\lambda=-2g^{\lambda\mu}e,$$

nous pouvons mettre $\Delta\psi$ sous la forme

$$(3)\qquad (\Delta\psi)^{a_1\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\sigma_p}=-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\psi^{a_1\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\sigma_p}+\frac{1}{2q}\sum_j(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r(\nabla_\lambda\nabla_\mu-\nabla_\mu\nabla_\lambda)\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}.$$

L'identité de Ricci [2] donne

$$(4)\qquad (\nabla_\lambda\nabla_\mu-\nabla_\mu\nabla_\lambda)^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}=\sum_k^{k\neq j}P^{a_k}_{s,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots r\ldots s\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\ldots\sigma_p}+P^r_{s,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots s\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}$$
$$-\sum_i R^\rho_{\sigma_i,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p}+2S^\rho_{\lambda\mu}\nabla_\rho\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p},$$

où dans les termes du second membre s occupe la $k^{\text{ième}}$ place, ρ la $i^{\text{ième}}$ place et les indices i, k prennent les valeurs 1, 2, ..., q.

Compte-tenu de (4), la relation (3) nous donne l'expression de $\Delta\psi$ en fonction du tenseur de courbure de la connexion considérée.

$$(5)\qquad (\Delta\psi)^{a_1\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\sigma_p}=-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\psi^{a_1\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\sigma_p}+\frac{1}{2q}\sum_{k,j}^{k\neq j}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r P^{a_k}_{s,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots r\ldots s\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\ldots\sigma_p}$$
$$+\frac{1}{2q}\sum_j(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r P^r_{s,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots s\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}-\frac{1}{2q}\sum_{i,j}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r R^\rho_{\sigma_i,\lambda\mu}\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p}$$
$$+\frac{1}{q}\sum_j(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r S^\rho_{\lambda\mu}\nabla_\rho\psi^{a_1\ldots r\ldots a_q}_{\sigma_1\ldots\ldots\sigma_p}.$$

2. Nous appelons *laplacien* du p-tenseur-q-spineur covariant φ et désignons par $\Delta\varphi$ le tenseur-spineur défini par la formule :

$$(6)\qquad (\Delta\varphi)_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots b_q}=\frac{1}{q}\sum_j \nabla_\lambda\nabla_\mu\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q}(\gamma^\mu\gamma^\lambda)^r_{b_j}.$$

La relation (6) s'écrit

$$(\Delta\varphi)_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots b_q}=-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots b_q}-\frac{1}{2q}\sum_j(\nabla_\lambda\nabla_\mu-\nabla_\mu\nabla_\lambda)\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^r_{b_j}.$$

D'après l'identité de Ricci, on a

$$\begin{aligned}(\nabla_\lambda\nabla_\mu-\nabla_\mu\nabla_\lambda)\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q}=&-\sum_k^{k\neq j}\mathrm{P}^s_{b_k,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots s\ldots b_q}-\mathrm{P}^s_{r,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots s\ldots b_q}\\&-\sum_i\mathrm{R}^\rho_{\sigma_i,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p;b_1\ldots s\ldots b_q}+2\mathrm{S}^\rho_{\lambda\mu}\nabla_\rho\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q},\end{aligned}$$

d'où l'expression de $\Delta\varphi$:

$$\begin{aligned}(7)\quad(\Delta\varphi)_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots b_q}=&-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots b_q}+\frac{1}{2q}\sum_{k,j}^{k\neq j}\mathrm{P}^s_{b_k,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots s\ldots b_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^r_{b_j}\\&+\frac{1}{2q}\sum_j\mathrm{P}^s_{r,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots s\ldots b_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^r_{b_j}\\&+\frac{1}{2q}\sum_{i,j}\mathrm{R}^\rho_{\sigma_i,\lambda\mu}\varphi_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^r_{b_j}\\&-\frac{1}{q}\sum_j\mathrm{S}^\rho_{\lambda\mu}\nabla_\rho\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;b_1\ldots r\ldots b_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^r_{b_j}.\end{aligned}$$

3. Formons les produits scalaires $(\Delta\psi, \varphi)$ et $(\psi, \Delta\varphi)$. Compte-tenu ([3]) de la relation

$$\mathrm{P}^a_{b,\lambda\mu}=-\frac{1}{4}\mathrm{R}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}\gamma^a_{\alpha r}\gamma^{\beta r}_b,$$

nous avons

$$\begin{aligned}(8)\qquad(\Delta\psi,\varphi)=&-\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}\nabla^\lambda\nabla_\lambda\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}\\&-\frac{1}{8q}\sum_{k,j}^{k\neq j}\mathrm{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots r\ldots s\ldots a_q}(\gamma^\alpha\gamma^\beta)^{a_k}_s\\&-\frac{1}{8q}\sum_j\mathrm{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r(\gamma^\alpha\gamma^\beta)^r_s\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots s\ldots a_q}\\&-\frac{1}{2q}\sum_{i,j}\mathrm{R}_{\rho\sigma_i,\lambda\mu}\varphi^{\sigma_1\ldots\sigma_p}{}_{;a_1\ldots a_q}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r\psi_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p}{}^{;a_1\ldots r\ldots a_q}\\&+\frac{1}{q}\sum_{i,j}\mathrm{S}^\rho_{\lambda\mu}(\gamma^\lambda\gamma^\mu)^{a_j}_r\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}\nabla_\rho\psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots r\ldots a_q}\end{aligned}$$

et une relation analogue (9) pour $(\psi, \Delta\varphi)$.

4. Prenons le cas où la connexion considérée est la connexion *riemannienne* de V_4 et examinons les relations (8) et (9).

Les derniers termes qui ont en facteur le tenseur de torsion disparaissent; en tenant compte les propriétés de symétrie du tenseur de courbure et après avoir fait un changement d'indices approprié, on voit qu'à l'exception du premier terme, les seconds membres des équations (8) et (9) ainsi réduites sont identiques; en particulier, les troisièmes termes sont égaux [3] à $1/4\, R(\psi, \varphi)$, R étant la courbure riemannienne scalaire. Nous écrivons :

$$\begin{aligned}(\Delta\psi, \varphi) = &- \varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \nabla^\lambda \nabla_\lambda \psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \\ &- \frac{1}{8q} \sum_{k,j}^{k\neq j} R_{\alpha\beta,\lambda\mu} (\gamma^\lambda\gamma^\mu)_r^{a_j} \varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots r\ldots s\ldots a_q} (\gamma^\alpha\gamma^\beta)_s^{a_k} \\ &+ \frac{1}{4} R(\psi, \varphi) + \frac{1}{2q} \sum_{i,j} R_{\sigma_i\rho,\lambda\mu}\, \varphi^{\sigma_1\ldots\sigma_p}{}_{;a_1\ldots a_q} (\gamma^\lambda\gamma^\mu)_r^{a_j} \psi_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p}{}^{;a_1\ldots r\ldots a_q},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\psi, \Delta\varphi) = &- \nabla^\lambda \nabla_\lambda \varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \\ &- \frac{1}{8q} \sum_{i,j}^{k\neq j} R_{\alpha\beta,\lambda\mu} (\gamma^\lambda\gamma^\mu)_r^{a_j} \varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots r\ldots s\ldots a_q} (\gamma^\alpha\gamma^\beta)_s^{a_k} \\ &+ \frac{1}{4} R(\psi, \varphi) + \frac{1}{2q} \sum_{i,j} R_{\sigma_i\rho,\lambda\mu}\, \varphi^{\sigma_1\ldots\sigma_p}{}_{;a_1\ldots a_q} (\gamma^\lambda\gamma^\mu)_r^{a_j} \varphi_{\sigma_1\ldots\rho\ldots\sigma_p}{}^{;a_1\ldots r\ldots a_q}\end{aligned}$$

on en déduit

$$(\Delta\psi, \varphi) - (\psi, \Delta\varphi) = \delta W,$$

avec

$$\delta W = -\nabla^\lambda (\varphi_{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \nabla_\lambda \psi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} - \nabla_{\lambda\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q} \varphi^{\sigma_1\ldots\sigma_p;a_1\ldots a_q}),$$

Si l'intersection des supports $S(\psi) \cap S(\varphi)$ est compacte, en intégrant sur V_4, nous avons :

$$\langle \Delta\psi, \varphi \rangle = \langle \psi, \Delta\varphi \rangle.$$

(*) Séance du 9 juillet 1962.

[1] Cette Note reprend les méthodes et notations de Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742 et *Cours de Physique mathématique*, Collège de France, 1962.

[2] TRAN VAN TAN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2320.

[3] *Voir* [1].

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif numérique de mesure des charges électriques*. Note (*) de MM. **Jean Clot**, **Georges Giralt** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Le dispositif [1] dont les auteurs décrivent le fonctionnement permet, avec une grande précision, la mesure et l'affichage sous forme numérique de charges électriques qui peuvent présenter des valeurs s'étendant sur une très large gamme, à partir de quelques nanocoulombs.

Le dispositif proposé consiste à partir du montage représenté sur la figure 1 à décharger le condensateur C_e par l'envoi sur cette capacité de n charges élémentaires de valeur commune et parfaitement connue q de polarité opposée à la charge Q initiale. Lorsque la décharge de la capacité C_e est terminée le nombre n enregistré par un compteur, mesure, sous forme numérique la charge électrique Q.

Soient R_1 un inverseur permettant de transférer à C_e la charge à mesurer (*fig.* 1) et V_0 la différence de potentiel qui apparaît aux bornes de cette capacité C_e sous l'effet de cette charge Q.

Supposons d'abord l'inverseur R_2 dans la position 1, la capacité C_q est chargée à la tension e. Basculons R_2 dans la position 2. La tension aux bornes de C_q prend alors la valeur $E + V_1$; dans le circuit E, C_q, D_1, C_e il y a eu transfert d'une charge élémentaire q de valeur $q = C_q (E + V_1 - e)$ qui se retranche de la charge globale Q emmagasinée par C_e.

Provoquons n fois l'opération précédente jusqu'à ce que le potentiel du point A tombe à une valeur nulle indiquée par le détecteur de zéro branché en ce point. A cet instant la capacité C_e est totalement déchargée par n charges élémentaires de valeurs successives, $q_{1,23} = C_q E - e + V_{123}$. Si l'on s'arrange pour que la valeur de V, et donc, V_1, V_2, V_n soit négligeable par rapport à E (par exemple $V \leq E/100$).

On peut écrire

$$q = C_q (E - e), \qquad Q = nq = nCq (E - e).$$

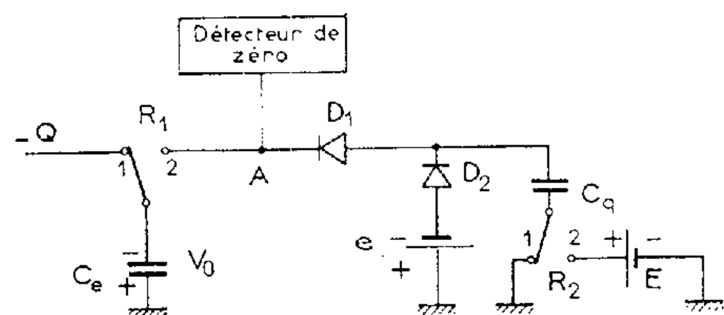
En choisissant $C_q \ll C_e$ le nombre n de décharges élémentaires sera élevé et la précision de la mesure pourra être excellente si la charge élémentaire est bien définie. On remplit cette dernière condition en prenant pour capacité C_q, un condensateur étalon à air par exemple et pour source de tension E une alimentation présentant une haute stabilité, de même que pour la source de tension e.

Pour la réalisation du relais R_2 il est bien évident que compte tenu de sa rapidité de manœuvre tout dispositif mécanique est à exclure. En fait, cet injecteur de charge est réalisé par le montage de la figure 2 qui utilise un comportement particulier des tubes à gaz [2]. On montre en effet que dans le cas où le produit $R_a C_q$ est très inférieur au temps de désionisation

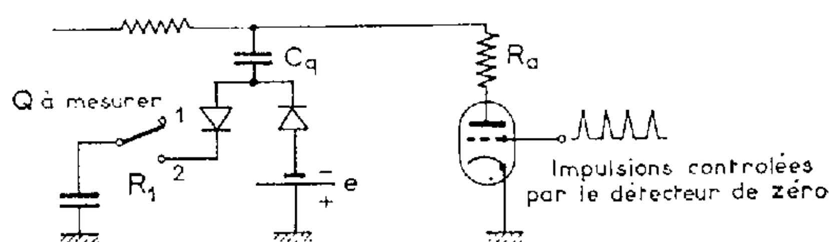
du thyratron la tension d'anode de ce dernier atteint une valeur très sensiblement voisine de zéro (0,1 à 0,2 V).

Ce montage permet grâce à quelques modifications de fonctionner jusqu'à des fréquences de l'ordre de 250 kHz.

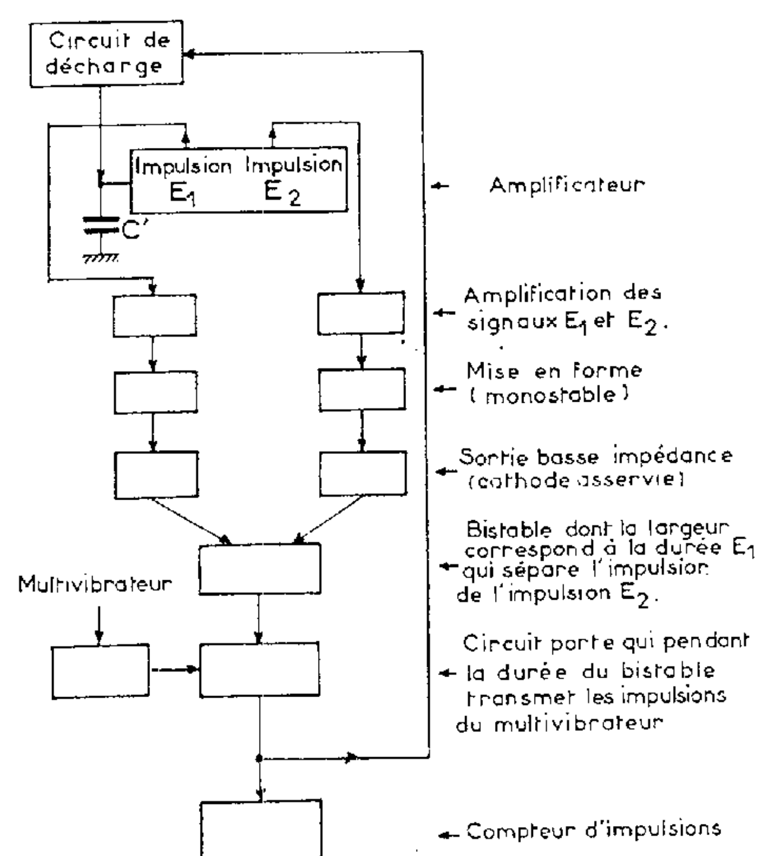
L'ensemble du dispositif numérique de mesure des charges électriques est représenté sous forme de schémas bloc par la figure 3.



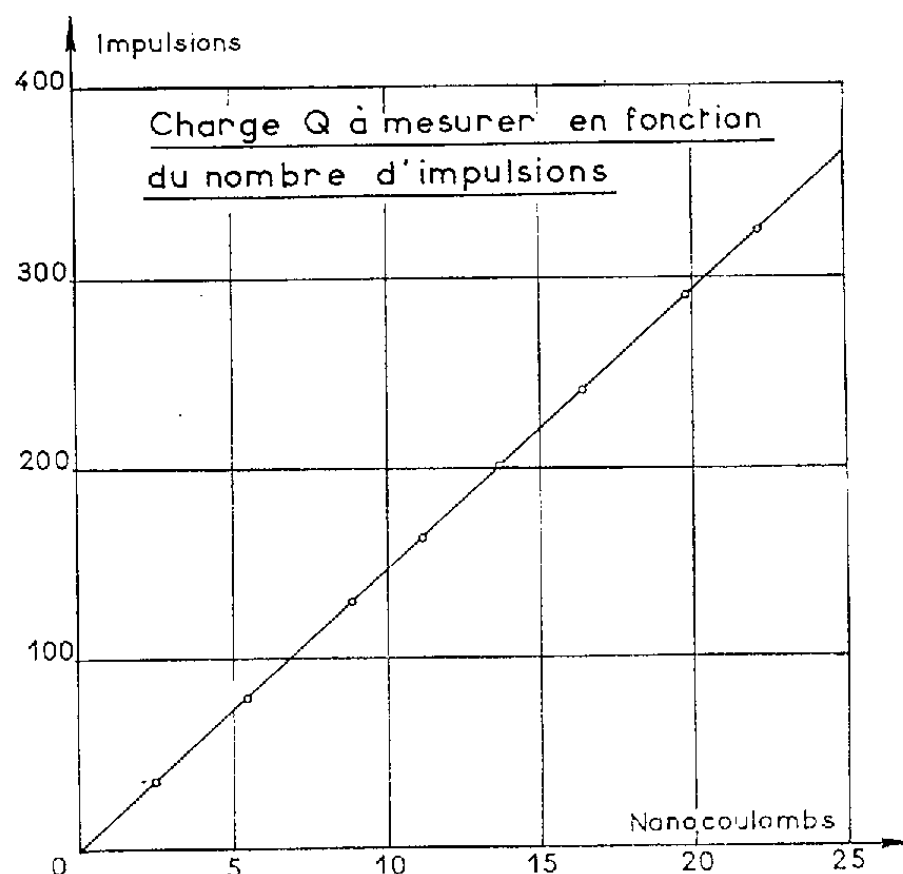
— Fig. 1 —



— Fig. 2 —



— Fig. 3 —



— Fig. 4 —

L'amplificateur détecteur de zéro fournit deux impulsions E_1 et E_2 correspondant respectivement à l'instant où le relais R_1 se trouve commuté en 2, et à l'instant où la différence de potentiel aux bornes de C_e passe par zéro.

Ces deux impulsions provoquent l'ouverture et la fermeture d'un circuit porte que transmet les impulsions d'un multivibrateur :

a. vers la grille du thyratron (*fig.* 2);

b. vers un compteur d'impulsions.

La courbe de la figure 4 représente le tracé des charges mesurées, en fonction du nombre d'impulsions obtenues au compteur, ces mesures ayant été effectuées avec un prototype réalisé au laboratoire de Génie électrique.

Les principales difficultés dont nous avons eu a nous préoccuper concernent surtout le circuit de détection c'est-à-dire : les diodes D_1, D_2 (*fig.* 1), le condensateur d'entrée C_e et le détecteur de zéro proprement dit.

Les éléments D_1 et D_2 doivent être de préférence des diodes rapides du type Mesa.

Des diodes classiques à pointe au silicium conduisent aussi à des résultats acceptables.

Le condensateur d'entrée C_e doit présenter une très faible hystérésis diélectrique et dans le cas où cette condition ne peut être satisfaite, il est nécessaire d'utiliser un circuit d'entrée plus complexe que nous ne pouvons détailler ici.

Les problèmes posés par le détecteur de zéro sont directement liés au temps de comptage maximal qu'on s'est fixé et ne deviennent délicats à résoudre que lorsqu'on souhaite une sensibilité dynamique relativement élevée : 1 mV par exemple.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) Dispositif numérique pour la mesure de charges électriques (Invention J. Lagasse, G. Giralt et J. Clot).

(2) J. Lagasse, R. Lacoste et G. Giralt, *Dispositif discriminateur de fréquence et fréquencemètre de haute précision à déviation linéaire* (Brevet C. N. R. S., n° 1.185.210); *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 412; *Revue Mesures*, octobre 1959.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse,*
2, *rue des Écoles.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mise en évidence d'une post-ionisation dans une source d'ions du type duoplasmatron.* Note (*) de M. **Guy Gautherin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Bien que la source d'ions dénommée « duoplasmatron » proposée par von Ardenne ([1]) ait été étudiée par de nombreux laboratoires, les mécanismes physiques de fonctionnement n'en sont pas encore totalement éclaircis. Nous avons réalisé une source d'ions de ce type où il était possible de faire varier un grand nombre de paramètres (électriques, magnétiques et géométriques).

Montage expérimental. — Dans cette source représentée schématiquement sur la figure 1, la décharge peut être divisée en trois régions dont l'une est située dans l'espace d'extraction. Le plasma qui sort de l'anode par une ouverture de 0,4 mm de diamètre (canal d'extraction) ménagée dans une pastille portée par l'anode, forme dans une « cuvette » de géométrie spéciale, une « bulle » de plasma à forte densité. L'utilisation d'une pastille centrale démontable, qui peut être soit en acier, soit en cuivre, nous fournit la possibilité de faire varier la topographie de l'induction magnétique. Les ions sont recueillis sur un collecteur porté à la haute tension d'extraction (— 35 kV). Un écran polarisé E et un aimant permanent M évitent les courants parasites d'électrons secondaires.

Résultats expérimentaux. — Une première étude ([2]) nous a montré qu'une induction élevée B dans l'espace de décharge (électrode intermédiaire In-anode A) entraînait une ionisation importante, fonction croissante de B.

Au point de vue de la topographie axiale de l'induction, on peut distinguer deux cas :

Cas où la pastille est en acier : celle-ci forme blindage et l'induction magnétique B dans le canal d'extraction et la cuvette est faible, sauf pour les très fortes valeurs de B (plusieurs kilogauss).

Cas où la pastille est en cuivre : ici au contraire, l'induction régnant dans le canal est très proche du maximum, celui-ci étant évidemment plus faible que dans le cas précédent, pour le même courant magnétisant.

Dans ces deux types de topographie, si l'on mesure le courant total extrait en fonction de l'induction magnétique, on obtient deux familles de courbes d'allure très différente (*fig.* 2 *a*). Le paramètre de ces courbes est le diamètre *d* de la bulle de plasma et l'on a porté en abscisses la valeur du maximum de B situé entre In et A.

On remarque que le courant extrait dépend fortement du diamètre de cette bulle dans le premier cas (source tout acier) alors que l'intensité varie peu en fonction de *d* lorsque la pastille est en cuivre. D'autre part, les courbes de A présentent une rupture de pente au-dessus d'un certain champ critique B_c (*fig.* 2 *a*). Cette différence d'aspect nous a conduit à proposer

l'existence d'un mécanisme de post-ionisation dans la bulle de plasma. Dans la géométrie A, l'induction régnant au niveau du canal d'extraction dépend du diamètre d. Sous l'influence d'une induction croissante, les électrons issus du centre de l'arc pénètrent de plus en plus facilement dans la bulle de plasma à travers le canal d'extraction et cette pénétration

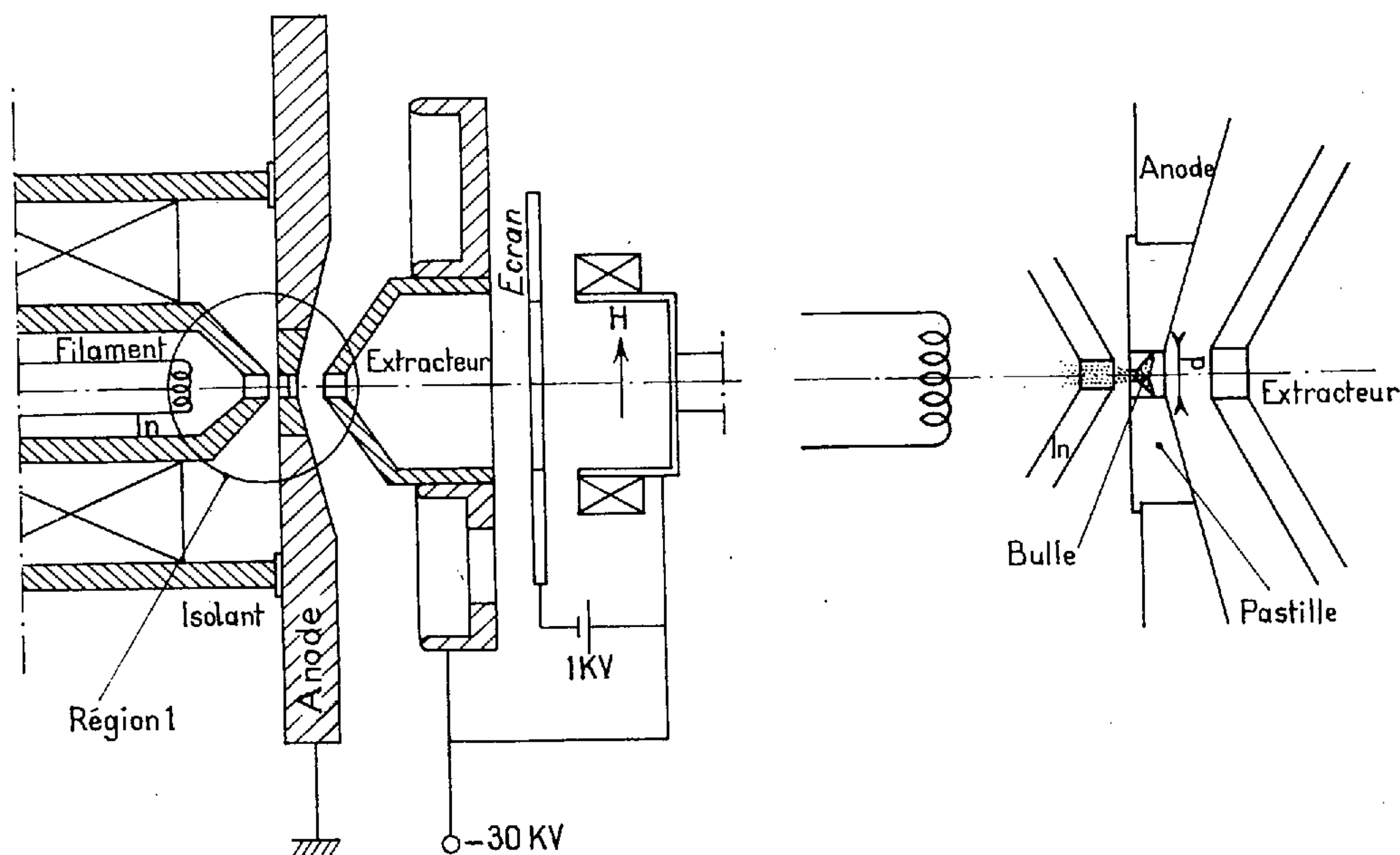


Fig. 1.

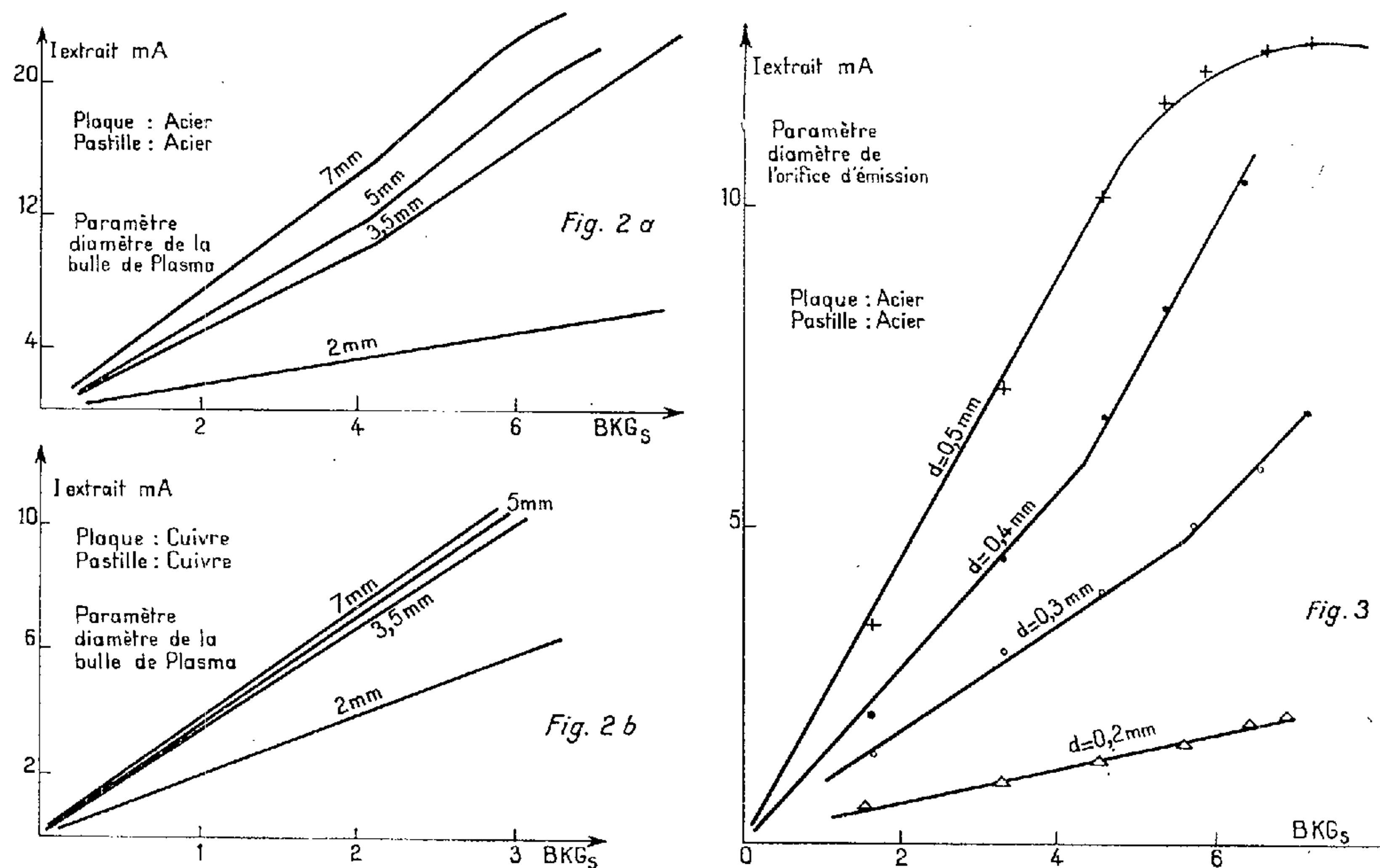
s'accroît brutalement lorsque le rayon de giration devient inférieur au rayon du canal. Or ces électrons ont une énergie moyenne de l'ordre de 30 eV; il peut donc y avoir encore ionisation des molécules neutres qui s'échappent de la source vers l'enceinte d'extraction (dans nos expériences avec des arcs de faible puissance le rendement d'ionisation était de l'ordre de 70 % soit un résidu neutre de 30 %). Par contre dans la géométrie C, où le rayon de giration des électrons est pratiquement toujours inférieur au rayon du canal d'extraction, on n'observe pas de cassure (l'intensité du faisceau croît linéairement avec B) et des variations du diamètre d n'agissent pratiquement pas sur le courant extrait (*fig.* 2 *b*).

Afin de confirmer cette hypothèse de post-ionisation, nous avons effectué deux expériences de vérification :

— Le champ critique ou champ de cassure pour la géométrie A doit varier avec le diamètre de l'orifice d'extraction. Nous avons donc donné à notre canal des diamètres de 0,2, 0,3 et 0,5 mm. Les résultats sont donnés sur la figure 3. Pour 0,2 mm la cassure disparaît car elle devrait se situer vers 8 kgauss, valeur que nous n'atteignons pas dans notre montage.

— Une seconde expérience plus significative, a consisté à injecter de l'argon dans la bulle de plasma, par un tube débouchant dans la cuvette

d'extraction, la source étant alimentée en hydrogène. Une analyse en masses du faisceau extrait a permis de déceler des ions argon pour des valeurs de l'induction B_{max}, supérieures au champ critique, par contre la raie argon disparaît totalement pour les valeurs de B_{max} inférieures au champ critique.



Le fait que la raie argon apparaisse seulement au-dessus de l'induction critique prouve que les atomes d'argon sont bien ionisés dans la bulle par le flux d'électrons, et non dans l'espace de décharge.

Nous donnons ci-dessous un pourcentage caractéristique obtenu pour 0,5A d'arc et $B_{max} = 0,64$ tesla,

$$H_1 + 10\%, \quad H_2 + 51\%, \quad H_3 + 27\%, \quad A + 12\%.$$

On voit donc que l'ionisation secondaire est relativement importante et qu'elle peut expliquer partiellement, les très hauts rendements d'ionisation obtenus avec cette source.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) M. VON ARDENNE, *Tabellen für Elektronenphysik Ionenphysik und Übermikroskopie*, Berlin, 1956.

(2) R. BECHERER, G. GAUTHERIN et A. SEPTIER, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 121 A-128 A.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le calcul des moteurs d'induction à cage d'écureuil lorsque l'entrefer est périodique.* Note (*) de M. **Michel Polooujadoff**, présentée par M. Georges Darrieus.

En se servant d'une notation convenable, les équations de fonctionnement du moteur d'induction à entrefer variable prennent la même forme que les équations de fonctionnement du moteur classique à entrefer constant. Il s'ensuit une approximation simple de la solution.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avions caractérisé un moteur d'induction à cage à entrefer variable par des constantes R_1, X_1, r_a, r_b, l_a, l_b et deux fonctions

$$M(\theta) = \sum_n (\mu_n \cos np\theta + \nu_n \sin np\theta) \qquad (n \text{ impair}),$$

$$L(\theta) = \sum_m (l_m \cos mp\theta + \lambda_m \sin mp\theta) \qquad (m \text{ pair}).$$

La position d'un cadre de la cage, numéroté k, est déterminée par

$$\theta_k = \theta_0 + 2\pi (k-1)\, q^{-1} + v\omega t p^{-1}$$

et les courants sont déterminés par $q+1$ équations :

$$(1) \qquad r_b(2j_k - j_{k-1} - j_{k+1}) + 2r_a j_k + l_b \frac{d}{dt}(2j_k - j_{k-1} - j_{k+1}) + 2l_a \frac{dj_k}{dt} + \frac{d}{dt}[L(\theta_k)\, j_k] + \frac{d}{dt}[M(\theta_k)\, i_1] = 0,$$

$$(2) \qquad u_1 = R_1 i_1 + \frac{d}{dt}(L_1 i_1) + \frac{d}{dt}\sum_k [M(\theta_k)\, j_k].$$

Enfin, nous avions démontré que le courant j_k pouvait s'écrire

$$(3) \qquad j_k = C(\theta_k)\cos\omega t + S(\theta_k)\sin\omega t,$$

C et S étant des fonctions périodiques développables en séries de Fourier, de valeur moyenne nulle et de période $2\pi p^{-1}$.

La présente Note a pour but de donner une solution de forme classique aux équations ci-dessus.

Tout d'abord, on peut écrire (3) sous la forme

$$(4) \qquad j_k = \sum_n [i_{nc}\cos(\omega t - \varphi_{nc})\cos np\theta_k + i_{ns}\sin(\omega t - \varphi_{ns})\sin np\theta_k]$$

ou en s'aidant de notations complexes :

$$(5) \qquad j_k = \sum_n (I_{nc}\cos np\theta_k + I_{ns}\sin np\theta_k).$$

La solution tient presque toute entière dans un choix correct pour l'écriture du produit $L(\theta_k) j_k$ que nous mettrons sous la forme

$$(6) \quad L(\theta_k) j_k = \sum_{n,r} [(m_{rncc} I_{rc} + m_{rnsc} I_{rs}) \cos np\theta_k + (m_{rncs} I_{rc} + m_{rnss} I_{rs}) \sin np\theta_k].$$

Les coefficients m sont donnés par le tableau suivant :

r.	m_{nrcc}.	m_{nrcs}.	m_{nrsc}.	m_{nrss}.
$n-i$	$\frac{l_i+l_{2n-i}}{2}$	$-\frac{\lambda_i-\lambda_{2n-i}}{2}$	$\frac{\lambda_i+\lambda_{2n-i}}{2}$	$\frac{l_i-l_{2n-i}}{2}$
n	$l_0+\frac{l_{2n}}{2}$	$\frac{\lambda_{2n}}{2}$	$\frac{\lambda_{2n}}{2}$	$l_0-\frac{l_{2n}}{2}$
$n+i$	$\frac{l_i+l_{2n+i}}{2}$	$\frac{\lambda_i+\lambda_{2n+i}}{2}$	$-\frac{\lambda_i-\lambda_{2n+i}}{2}$	$\frac{l_i-l_{2n+i}}{2}$

et l'on voit facilement qu'ils répondent aux relations.

Les coefficients m répondent aux relations

$$m_{rncs} \equiv m_{nrsc}, \qquad m_{rncc} \equiv m_{nrcc}, \qquad m_{rnss} = m_{nrss}.$$

On reporte ensuite les expressions (5) et (6) dans l'équation (1), puis l'on sépare les termes en $\cos p\theta_k$, $\sin np\theta_k$, $\cos 3p\theta_k$, $\sin 3p\theta_k$, ...

On est alors amené à poser

$$r_n = 2r_a + 4r_b \sin^2(np\pi q^{-1}),$$
$$l_n = 2l_a + 4l_b \sin^2(np\pi q^{-1})$$

et les équations (1) et (2) prennent un aspect classique :

$$v_1 = (R_1 + jX_1) I_1 + \sum_n \left(\frac{j\omega q \mu_n}{2} I_{nc} + \frac{j\omega q \nu_n}{2} I_{ns} \right),$$

$$o = (r_n + j\omega l_n + j\omega m_{nncc} + n v\omega m_{nncs}) I_{nc} + (n v\omega l_n + n v\omega m_{nnss} + j\omega m_{nnsc}) I_{ns}$$
$$+ \sum_{r \neq n} [j\omega m_{rncc} I_{rc} + j\omega m_{rnsc} I_{rs} + n v\omega m_{rncs} I_{rc} + n v\omega m_{rnss} I_{rs}] + j\omega\mu_n I_1 + n v\omega \nu_n I_1,$$

$$o = (r_n + j\omega l_n + j\omega m_{nnss} - n v\omega m_{nnsc}) I_{ns} + (j\omega m_{nncs} - n v\omega l_n - n v\omega m_{nncc}) I_{nc}$$
$$+ \sum_{r \neq n} (j\omega m_{rncs} I_{rc} + j\omega m_{rnss} I_{rs} - n v\omega m_{rncc} I_{rc} - n v\omega m_{rnsc} I_{rs}) + j\omega\nu_n I_1 - n v\omega\mu_n I_1.$$

Si l'on se limite à l'étude de n harmoniques de courant, le nombre d'équations à retenir est, en tout, de $2n+1$, avec $2n+1$ inconnues qui sont : I_1, I_{1c}, I_{1s}, I_{3c}, I_{3s}, ...

Quant au couple s'exerçant sur le $k^{\text{ième}}$ cadre, il est donné par l'expression

$$\gamma_k = j_k \left[i_1 \frac{dM(\theta_k)}{d\theta_k} + j_k \frac{dL(\theta_k)}{d\theta_k} \right].$$

Le couple total est la somme de termes tels que

$$\Gamma_n = \frac{qnp\mathrm{I}_{nc}}{2}\left[\nu_n \mathrm{I}_1 + m_{nncs}\mathrm{I}_{nc} + m_{nnss}\mathrm{I}_{ns} + \sum_{r\neq n}(m_{rncs}\mathrm{I}_{rc} + m_{rnss}\mathrm{I}_{rs})\right]$$
$$- \frac{qnp\mathrm{I}_{ns}}{2}\left[\mu_n \mathrm{I}_1 + m_{nnsc}\mathrm{I}_{ns} + m_{nncc}\mathrm{I}_{nc} + \sum_{r\neq n}(m_{rnsc}\mathrm{I}_{rs} + m_{rncc}\mathrm{I}_{rc})\right].$$

Tous ces résultats sont strictement identiques à ceux donnés, pour le moteur à entrefer constant, par la théoric du champ transversal, et leur interprétation physique est la même. Cependant, le nombre de coefficients des équations est plus grand du fait du couplage introduit, entre harmoniques d'ordres différents, par les variations d'entrefer; ces couplages se traduisent, mathématiquement, par les coefficients, tels que m_{nrcs}, m_{nrsc}, ...

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) *Rev. Gén. Électr.*, 68, 1959, p. 696-701.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Relation entre l'ionicité cristalline et l'ionicité moléculaire.* Note (*) de M. **René Deschamps**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Pour une molécule MX formée de deux atomes, il est souvent possible d'évaluer avec précision l'ionicité de la liaison interatomique. Pour un cristal, contenant un grand nombre d'atomes M et X, on peut retenir aussi la notion d'ionicité des liaisons MX ([1]). Ce problème d'ionicité, sous sa forme générale, n'a pas encore été résolu. La présente étude tente de relier l'ionicité cristalline à l'ionicité moléculaire, par l'intermédiaire d'un terme de perturbation V.

Soit H^0 l'hamiltonien relatif à un électron partagé entre les atomes d'une molécule MX. Supposons connue la suite des valeurs propres de H^0, et soit E_n^0 une valeur de cette suite. Nous appellerons $|\psi_0\rangle$ la fonction d'ondes correspondant à l'état de cet électron et nous écrirons

$$(1) \qquad |\psi_0\rangle = (1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}|\varphi_{M0}\rangle + \lambda_0^{\frac{1}{2}}|\varphi_{x0}\rangle,$$

$|\varphi_{M0}\rangle$ et $|\varphi_{x0}\rangle$ étant des fonctions d'ondes relatives à l'état d'un électron associé à l'atome M et à l'atome X. λ_0 est l'ionicité moléculaire.

Passant d'une molécule MX isolée à un cristal infini, constitué de molécules identiques agglomérées autour de la première, l'hamiltonien relatif à l'électron partagé devient $H = H^0 + kV$, k étant un paramètre pouvant varier de 0 à 1, et kV le terme de perturbation. φ_{M0} et φ_{x0} deviennent φ_M et φ_x. Le nouvel état de l'électron partagé est alors représenté par une fonction d'ondes $|\psi\rangle$:

$$(2) \qquad |\psi\rangle = (1-\lambda)^{\frac{1}{2}}|\varphi_M\rangle + \lambda^{\frac{1}{2}}|\varphi_x\rangle,$$

λ est l'ionicité cristalline. Nous développons $|\psi\rangle$ suivant les puissances de k, au moyen des fonctions d'ondes orthogonales $|0\rangle \equiv |\psi_0\rangle, |1\rangle, \ldots, |n\rangle, \ldots$:

$$(3) \qquad |\psi\rangle = A[|0\rangle + k|1\rangle + k^2|2\rangle \ldots + k^n|n\rangle + \ldots].$$

De même, nous développons la valeur propre E correspondant à E_n^0 :

$$(4) \qquad E = E_n^0 + k\varepsilon_1 + k^2\varepsilon_2 + \ldots + k^n\varepsilon_n + \ldots.$$

Considérons $|1\rangle$ comme une fonction linéaire des fonctions d'ondes $|\varphi_{M1}\rangle$ et $|\varphi_{x1}\rangle$ relative à des fonctions d'ondes d'électrons associés respectivement aux atomes M et X isolés, et que nous choisirons orthogonaux respectivement à $|\varphi_{M0}\rangle$ et $|\varphi_{x0}\rangle$. Nous pourrons poser :

$$(5) \qquad |i\rangle = (1-\lambda_i)^{\frac{1}{2}}|\varphi_{Mi}\rangle + \lambda_i^{\frac{1}{2}}|\varphi_{xi}\rangle \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

$|\varphi_{M0}\rangle, |\varphi_{Mi}\rangle, |\varphi_{x0}\rangle, |\varphi_{xi}\rangle$ étant orthogonaux deux à deux.

Limitons le développement (3) à l'ordre n et supposons que $k\,|\,1\rangle, \ldots, k^n\,|\,n\rangle$ soient normalisés. Pour que $|\,\psi\rangle$ soit normalisé, nous devons alors poser $A = 1/\sqrt{n}$. Nous pouvons alors démontrer facilement que

$$n\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 + \ldots + \lambda_n. \tag{6}$$

Il reste à calculer les corrections successives $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$.

Dans l'exposé classique de la méthode des perturbations dans le cas d'une perturbation stationnaire, on introduit l'opérateur Q_0 de projection sur les vecteurs propres de H^0 autres que $|\,0\rangle$, et l'on démontre les formules

$$\varepsilon_n = \langle 0\,|\,V\,|\,n-1\rangle; \tag{7}$$

$$|\,n\rangle = Q_0 \frac{1}{E_a^0 - H^0} Q_0 [(V-\varepsilon_1)\,|\,n-1\rangle - \varepsilon_2\,|\,n-2\rangle \ldots - \varepsilon_{n-1}\,|\,1\rangle]. \tag{8}$$

Nous allons appliquer ces deux formules à notre problème. Appelons $|\,\psi_0\rangle, |\,\psi_1\rangle, \ldots, |\,\psi_n\rangle$ les vecteurs propres de H^0, et $E_a^0, E_1^0, \ldots, E_n^0$ les valeurs propres correspondantes de H^0. D'après les formules (5) et (8), la fonction d'ondes $|\,1\rangle$ s'écrit

$$|\,1\rangle = Q_0 \frac{1}{E_a^0 - H^0} Q_0 V (1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}\,|\,\varphi_{M0}\rangle + Q_0 \frac{1}{E_a^0 - H^0} Q_0 V \lambda_0^{\frac{1}{2}}\,|\,\varphi_{x0}\rangle.$$

Projetons cette fonction d'ondes sur les vecteurs propres de H^0 :

$$\left\{\begin{array}{l} \langle \psi_0\,|\,1\rangle = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ (E_a^0 - E_i^0)\langle \psi_i\,|\,1\rangle = \langle \psi_i\,|\,V\,|\,\psi_0\rangle \qquad (i = 1, \ldots, n). \end{array}\right. \tag{9}$$

De même, pour le calcul de la correction d'ordre m

$$\left\{\begin{array}{l} \langle \psi_0\,|\,m\rangle = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ (E_a^0 - E_i^0)\langle \psi_i\,|\,m\rangle = \langle \psi_i\,|\,(V-\varepsilon_1)\,|\,m-1\rangle - \varepsilon_2\langle \psi_i\,|\,m-2\rangle \ldots - \varepsilon_{m-1}\langle \psi_i\,|\,1\rangle \\ (i = 1, \ldots, n). \end{array}\right. \tag{10}$$

Nous pourrons poursuivre le calcul aisément dans le cas où il est possible de prendre pour le système de vecteurs propres de H^0 les vecteurs

$$|\,\psi_i\rangle = (1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}\,|\,\varphi_{Mi}\rangle + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\,|\,\varphi_{xi}\rangle \qquad (i = 0, 1, \ldots, n). \tag{11}$$

Les relations (9) et (10) deviennent alors (9') et (10') :

$$\left\{\begin{array}{l} \langle \psi_1\,|\,V\,|\,\psi_0\rangle = (E_a^0 - E_1^0)\left[(1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}(1-\lambda_1)^{\frac{1}{2}} + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\lambda_1^{\frac{1}{2}}\right], \\ \langle \psi_i\,|\,V\,|\,\psi_0\rangle = 0 \qquad (i = 2, \ldots, n); \end{array}\right. \tag{9'}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \langle \psi_i\,|\,(V-\varepsilon_1)\,|\,m-1\rangle - \varepsilon_2\langle \psi_i\,|\,m-2\rangle \ldots - \varepsilon_{m-1}\langle \psi_i\,|\,1\rangle = 0 \\ \qquad (i = 1, \ldots, m-1, m+1, \ldots, n), \\ \langle \psi_m\,|\,(V-\varepsilon_1)\,|\,m-1\rangle - \varepsilon_2\langle \psi_m\,|\,m-2\rangle \ldots - \varepsilon_{m-1}\langle \psi_m\,|\,1\rangle \\ \quad = (E_a^0 - E_m^0)\left[\left(1-\lambda_0^{\frac{1}{2}}\right)\left(1-\lambda_m^{\frac{1}{2}}\right) + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\lambda_m^{\frac{1}{2}}\right]. \end{array}\right. \tag{10'}$$

Pour connaître la correction du premier ordre λ_1, nous n'aurons besoin de définir que $|\psi_0\rangle \equiv |0\rangle$, $|\psi_1\rangle$ et $|1\rangle$, et la formule

(12) $$\langle\psi_1|V|\psi_0\rangle = (E_a^0 - E_1^0)\left[(1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}(1-\lambda_1)^{\frac{1}{2}} + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\lambda_1^{\frac{1}{2}}\right]$$

permet de calculer λ_1 à partir de deux fonctions d'onde $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_1\rangle$ relatives à la molécule isolée, pourvu que $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_0\rangle$ soient normalisées et puissent se mettre sous la forme (11) quand $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont mis sous la forme (5). Pour les corrections du deuxième ordre :

(13) $$\begin{cases} \langle\psi_1|V|\psi_0\rangle = (E_a^0 - E_1^0)\left[(1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}(1-\lambda_1)^{\frac{1}{2}} + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\lambda_1^{\frac{1}{2}}\right], \\ \langle\psi_2|V|\psi_0\rangle = 0; \end{cases}$$

(14) $$\begin{cases} \langle\psi_1|(V-\varepsilon_1)|1\rangle = 0, \\ \langle\psi_2|(V-\varepsilon_1)|1\rangle = (E_a^0 - E_2^0)\left[(1-\lambda_0)^{\frac{1}{2}}(1-\lambda_2)^{\frac{1}{2}} + \lambda_0^{\frac{1}{2}}\lambda_2^{\frac{1}{2}}\right]. \end{cases}$$

Ces formules permettent de calculer λ_1 et λ_2, sous la même réserve relative aux formules (11) et (5).

Au moyen de la formule générale (6), λ peut donc être exprimé en fonction de λ_0 et de la perturbation V : les deux premiers termes correctifs λ_1 et λ_2 sont donnés par les formules (13) et (14).

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) J. SUCHET, *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude des alliages* InAs-$CdSnAs_2$.
Note (*) de M. **Patrick Leroux-Hugon**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a étudié la formation d'alliages entre les composés semi-conducteurs InAs et $CdSnAs_2$ et la variation des propriétés électriques en fonction de la composition.

Par substitution isoélectronique, à partir du composé InAs qui cristallise dans la structure de la blende de zinc, on a pu obtenir le composé $CdSnAs_2$ ayant la structure très voisine de la chalcopyrite. On peut, par suite, prévoir la formation de solutions solides $CdSnAs_2$ + InAs ([1]), ce que nous avons confirmé. Ces solutions solides nous ont permis d'étudier l'influence du degré d'ordre sur un cristal semi-conducteur.

On a préparé les alliages à partir d'éléments très purs (99,999 %) mélangés en quantités convenables et fondus sous vide dans une ampoule de quartz scellée. Les alliages ont ensuite été homogénéisés à 500°C (séries G et H) ou 700°C (série I) pendant 15 jours.

On a examiné les échantillons ainsi obtenus aux rayons X. Comme les paramètres cristallins sont très voisins ($a = 5{,}05$ Å pour InAs, $a = 5{,}09$ Å pour $CdSnAs_2$), on n'a pas étudié la variation du paramètre, mais on a déterminé la position des raies aux grands angles pour identifier les phases en présence. Pour des échantillons contenant de 0 à 75 % en poids de $CdSnAs_2$, on observe une seule phase, de structure cubique. Entre 75 et 100 % de $CdSnAs_2$ apparaît une phase de structure quadratique, mais la phase cubique ne semble pas complètement éliminée.

Sur ces alliages, on a mesuré le pouvoir thermoélectrique Q, la résistivité et la constante de Hall R_H. A la température ambiante, ils sont extrinsèques, de type n. On peut déduire de ces mesures la concentration n et la mobilité μ des électrons libres. On peut également calculer la position du niveau de Fermi et la masse effective m^* des électrons, au moyen des formules

$$Q = -\frac{k}{e}\left[\frac{F_{\frac{5}{2}}(\eta)}{F_{\frac{3}{2}}(\eta)} - \eta\right], \qquad (1)$$

$$n = \frac{4}{h^3}(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\eta), \qquad (2)$$

où $\eta = \zeta/kT$, ζ étant l'énergie de Fermi, comptée à partir du bord de la bande de conduction, positivement vers l'intérieur de cette bande.

Le tableau I donne les propriétés d'une série d'échantillons à température ambiante.

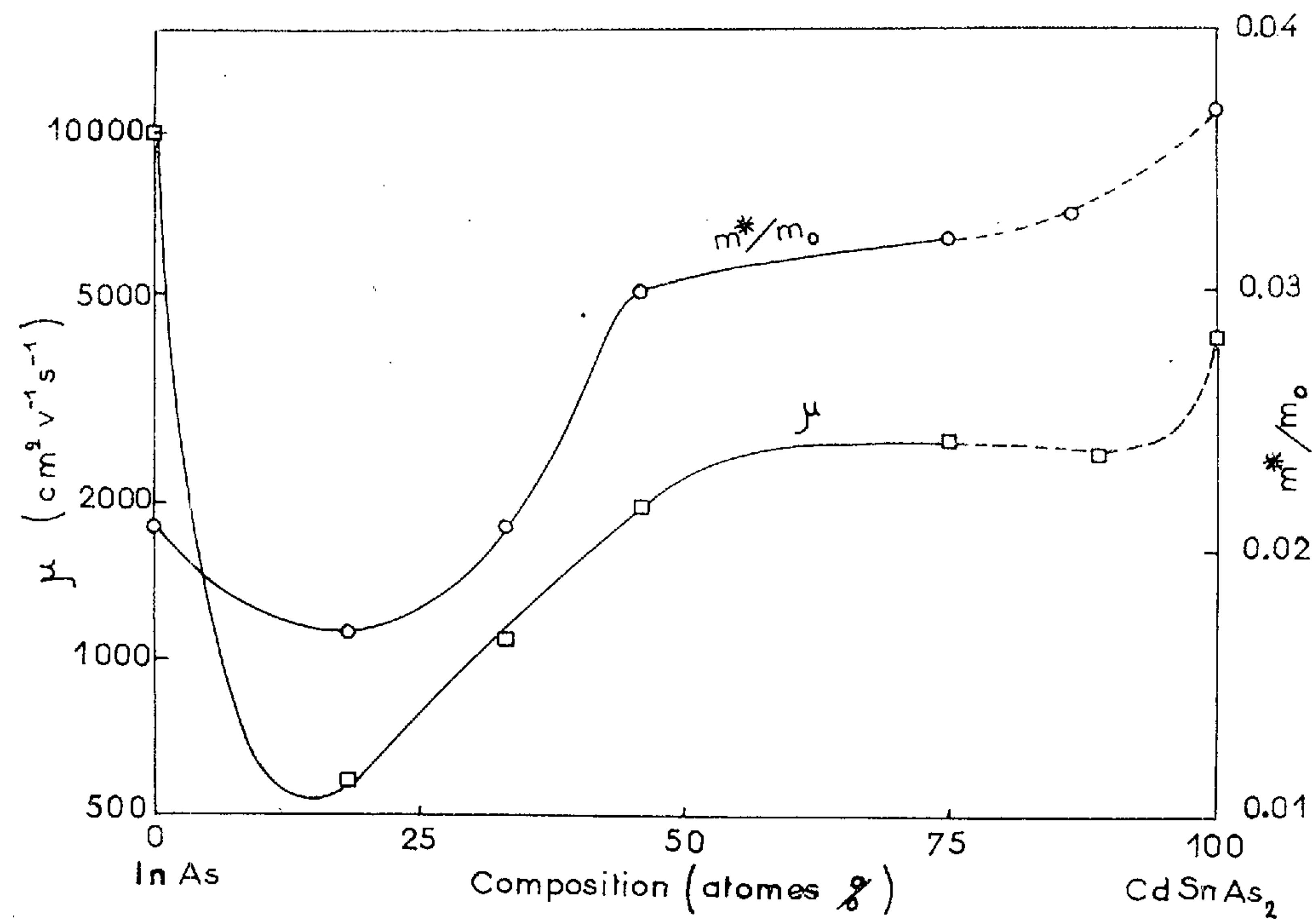
Pour les composés définis InAs et $CdSnAs_2$, nos valeurs de m^*/m_0 sont en accord avec les données antérieures. En effet Aigrain et Balkanski ([2]) donnent sensiblement la même valeur pour InAs; pour $CdSnAs_2$, Spitzer

et al. ([3]) ont déduit, de mesures de réflectivité, une valeur moins précise et légèrement supérieure ($0{,}04 \leq m^{\star}/m_0 \leq 0{,}06$).

TABLEAU 1.

	Composition $CdSnAs_2$ %.	Q (μV/°C).	$10^3\,\rho$ (Ω.cm).	R_H (cm³/A.s).	n (10^{18} cm⁻³).	μ (cm²/V.s).	$\frac{m^{\star}}{m_0}$ (Si $r = 0$).
G-0......	0	−274	6,6	98	0,07	19 000	0,021
G-1......	18	−21	1,6	−0,45	1,5	270	–
I-1......	18	−26	3,8	−2,3	3,0	610	0,012
I-2......	33	−45	2,9	−3,4	2,0	1 100	0,016
G-3......	46	−50	2,1	−1,9	3,7	900	0,027
I-3......	46	−53	1,1	−2,1	3,0	1 900	0,025
H-6......	75	−59	7,7	−1,9	3,6	2 600	0,032
G-6......	75	−37	4,6	−0,69	10	1 500	0,039
H-8......	89	−53	0,64	1,5	4,6	2 400	0,033
G-8......	89	−47	0,47	1,2	5,8	2 510	0,035
G-10.....	100	79	0,60	−2,5	2,8	4 100	0,037

Pour les alliages à faible concentration en $CdSnAs_2$, on observe une chute importante de la mobilité, en même temps que de la masse effective des électrons. Ces deux variations sont difficilement conciliables, à moins de supposer un changement du mécanisme de relaxation, par exemple l'intervention d'un mécanisme de « dispersion d'alliage ». Si cette hypothèse était correcte, l'indice de dispersion r serait alors négatif; or, les formules (1) et (2) supposent $r = 0$. Une correction doit donc être apportée au calcul. Sur les échantillons I-1, I-2 et I-3, on a mesuré, à température ambiante,



l'effet Nernst et l'effet magnétothermoélectrique. Leur valeur indique que $-1/2 < r < 0$, ce qui est compatible avec l'hypothèse de la dispersion d'alliage. On peut déduire de ces mesures le pouvoir thermoélectrique dans un champ magnétique infini, $Q(\infty)$, et par suite, au moyen de la formule (1), la valeur exacte de η (4). On détermine ainsi des valeurs de m^*/m_0, qui sont supérieures à celles calculées dans l'hypothèse : $r = 0$.

Comme la masse effective m^*/m_0 et la mobilité μ peuvent dépendre de n, nous avons retenu, et porté sur la figure 1, leurs valeurs pour des échantillons de différentes compositions, mais d'égale concentration en porteurs ($n = 3 \pm 1.10^{18}$ cm^{-3}). On a figuré en pointillé la partie de la courbe où la phase quadratique est accompagnée d'une petite quantité de phase cubique.

En conclusion, des solutions solides $CdSnAs_2$ + InAs ont été obtenues dans un large domaine de composition; elles présentent un minimum anormal de mobilité électronique, explicable au moins en partie par l'apparition d'une « dispersion d'alliage ». La masse effective de densité d'états des électrons y a été mesurée. Sa valeur est plus élevée pour $CdSnAs_2$ ($0{,}037\ m_0$) que pour InAs ($0{,}021\ m_0$). Ce résultat n'est pas celui qu'on pourrait prévoir à partir de la théorie de Kane, selon laquelle la masse effective est proportionnelle à la largeur de bande interdite [InAs : $\Delta E = 0{,}43$ eV (2); $CdSnAs_2$: $\Delta E = 0{,}23$ eV (5)]. Cette anomalie est peut-être en relation avec le désordre de réseau supplémentaire du composé ternaire.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) N. Goryunova et V. Prochukhan, *Fiz. Tverd. Tela*, 2, 1960, p. 176.
(2) P. Aigrain et M. Balkanski, *Constantes sélectionnées relatives aux semi-conducteurs*, Gauthier-Villars, Paris, 1961.
(3) W. Spitzer, J. Wernick et R. Wolfe, *Sol. State Electr.*, 2, 1961, p. 96.
(4) M. Rodot, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1085.
(5) A. Strauss et A. Rosenberg, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1961, p. 278.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des pressions d'oxygène en équilibre avec les oxydes d'uranium* UO_{2+x}. Note (*) de MM. **Paul Gerdanian** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les pressions d'oxygène en équilibre avec les oxydes d'uranium UO_{2+x} ont fait l'objet de nombreuses mesures. Blackburn (1) a utilisé la méthode d'effusion de Knudsen entre 950 et 1 150°C pour des oxydes allant de $UO_{2,15}$ à $UO_{2,61}$ et Aronson et Belle (2) une technique électrochimique, entre 1 150 et 1 350°K pour des oxydes de UO_2 à $UO_{2,20}$. Burdese (3) a étudié les équilibres entre les phases gazeuses oxydoréductrices CO-CO_2 (700-900°C) et H_2-H_2O (400-600°C) et les oxydes de UO_2 à $UO_{2,3}$. Les résultats de ces recherches sont portés sur la figure 1. On voit que si les valeurs données par Blackburn et par Aronson et Belle sont en bon accord, elles s'écartent par contre considérablement de celles indiquées par Burdese. Nous avons repris l'étude de ces oxydes en utilisant la méthode des équilibres chimiques, qui est en principe la plus sûre.

Nos premiers résultats se rapportent à la température de 903°C et ont été obtenus avec les mélanges CO-CO_2. Nous faisons passer le mélange oxydoréducteur choisi, de composition fixée et connue, sur une petite quantité d'oxyde qui se met peu à peu en équilibre avec lui. Les mélanges de balayage sont réalisés au moyen de pompes doseuses Wolsthoff. Deux de ces pompes en série permettent d'atteindre le rapport $p_{CO_2}/p_{CO} = 10\,000$, avec une précision de 0,1 %. Pour ces faibles teneurs en CO, il importe d'éliminer soigneusement l'oxygène du gaz carbonique de départ; nous utilisons successivement des colonnes de cuivre réduit, portées à 450°C, et une colonne de MnO, portée à 400°C.

Nous suivons l'approche de l'équilibre en déterminant les variations de poids de l'oxyde à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud (4). Cet appareil présente une bonne fidélité sur de longues périodes, ce qui permet d'utiliser entièrement sa bonne sensibilité, de valeur moyenne 0,015 mg. Pour une charge d'oxyde correspondant à 1,5 g de U_3O_8, il est possible de détecter une variation de composition de l'oxyde UO_{2+x} telle que $\delta x = 0{,}0002$. La composition des oxydes non stœchiométriques est déterminée en les réoxydant à l'état de U_3O_8 par chauffage prolongé dans l'air à 800°C [(1), (5)].

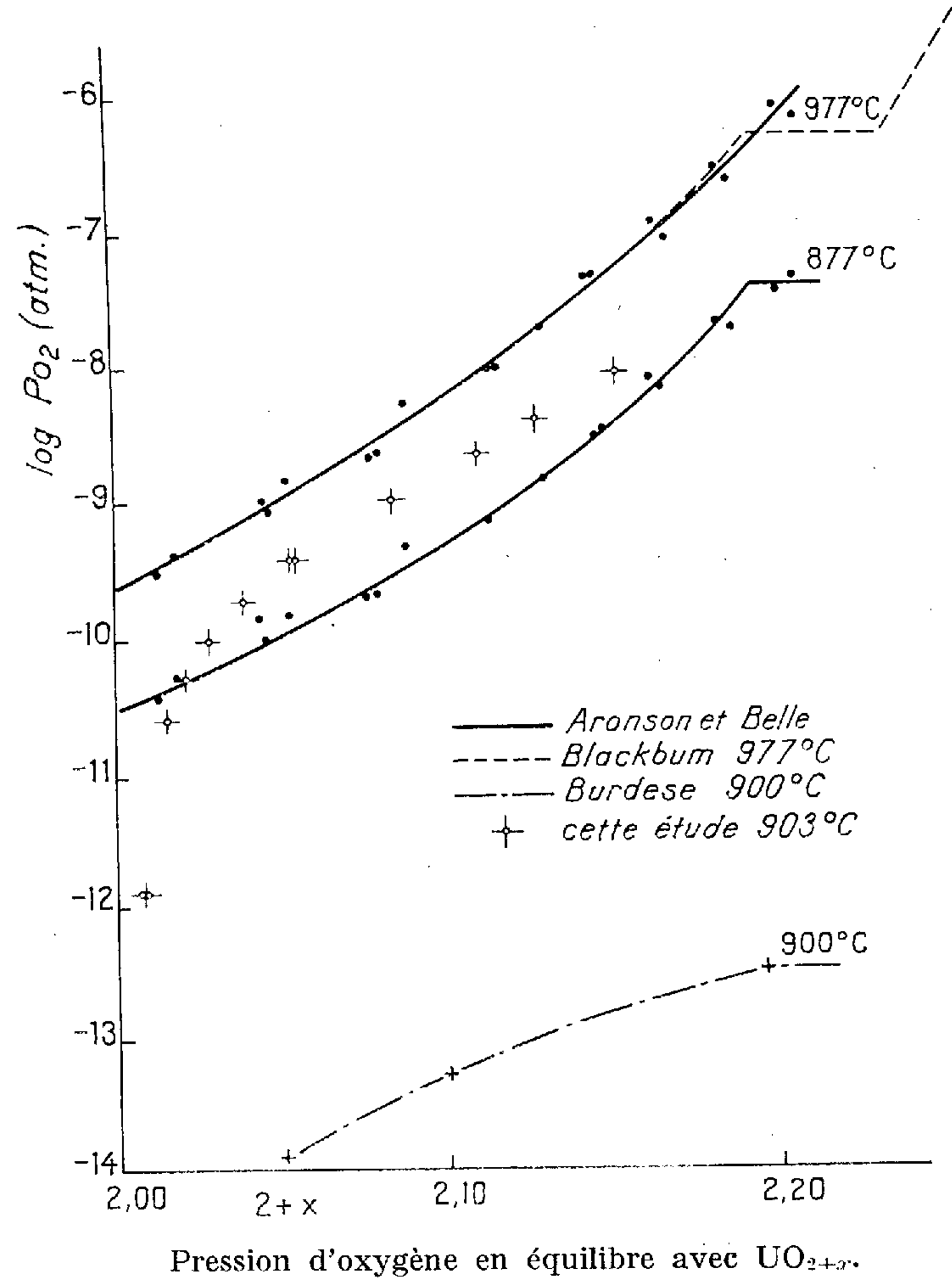
La vitesse d'approche de l'équilibre dépend beaucoup de la composition de l'oxyde; elle est d'autant plus grande que l'écart à la composition stœchiométrique UO_2 est plus faible. Ainsi, avec un mélange gazeux $p_{CO_2}/p_{CO} = 110$, il suffit de quelques heures pour que l'oxyde atteigne sa composition d'équilibre $UO_{2,0088}$, à partir de $UO_{2,0138}$ ($\delta x = 0{,}005$), alors qu'il faudrait plusieurs jours pour passer de $UO_{2,1144}$ à $UO_{2,1094}$ (même δx, mélange gazeux $p_{CO_2}/p_{CO} = 4\,999$).

TABLEAU I.

$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$.	$-\log_{10} p_{O_2}$.	$2+x$.
110	11,92	{ 2,0076 / 2,0088
499	10,60	2,0150
724	10,28	2,0217
999	10,00	2,0283
1 428	9,69	2,0388
1 999	9,40	{ 2,0534 / 2,0545
3 332	8,95	2,0843
4 999	8,34	2,1272
9 999	8,00	2,1511

Nos résultats sont consignés dans le tableau I.

1° On voit immédiatement que nous ne retrouvons pas du tout les résultats de Burdese.



Pression d'oxygène en équilibre avec UO_{2+x}.

2° De $UO_{2,15}$ à $UO_{2,05}$, nos pressions d'équilibre sont en bon accord avec celles de Aronson et Belle, mais il n'en est plus de même de $UO_{2,05}$ à UO_2. A partir de $UO_{2,05}$, les pressions d'oxygène se mettent à diminuer et elles diminuent de plus en plus rapidement à mesure qu'on se rapproche de UO_2. C'est là un résultat qui est en accord avec le fait que la réduction des oxydes d'uranium par l'hydrogène pur ne permet d'obtenir UO_2 qu'au-delà de 1 300°C ([5]). En opérant une telle réduction à 900°, nous n'avons pu atteindre que la composition $UO_{2,0015}$.

3° Un autre point à remarquer est que nous ne trouvons pas une courbe de même concavité que celle d'Aronson et Belle. Ce fait est important du point de vue théorique. En effet, lorsqu'on veut rendre compte des résultats expérimentaux de ces auteurs en utilisant la théorie de J. S. Anderson ou toute autre théorie similaire, on doit attribuer au paramètre d'interaction une valeur telle que la théorie ne peut plus prévoir de séparation en deux phases ([6]). Cette contradiction avec les faits expérimentaux, qui est liée à la concavité de la courbe, ne se présente plus avec les valeurs d'équilibre que nous avons déterminées.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 897.

([2]) *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 151.

([3]) *Gazz. Chem. Ital.*, 89, 1959, p. 718.

([4]) P. Gerdanian et M. Dodé, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1348.

([5]) J. S. Anderson et J. O. Sawyer, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 145.

([6]) P. Gerdanian et M. Dodé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1005.

COUCHES MINCES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques des couches minces d'aluminium dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Jacques Richard**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On a mesuré les facteurs de réflexion et de transmission de plusieurs couches minces d'aluminium. On en a déduit la courbe donnant $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde. On essaie de mettre en évidence l'existence de deux bandes d'absorption anormales.

Introduction. — On sait que certains métaux en couches minces présentent des propriétés optiques particulières. Ils possèdent en effet une bande d'absorption qui ne correspond ni à une transition de l'atome seul, ni à une bande d'absorption du métal massif. Cette bande se trouve dans le domaine du visible pour l'or et l'argent.

Je me suis proposé d'étudier le cas de l'aluminium.

Étude expérimentale et résultats. — Le dispositif expérimental a déjà été décrit dans une Note précédente [1]. La détermination des facteurs de réflexion côté air et côté support et du facteur de transmission permet de calculer la partie imaginaire $2\nu\chi d$ du déplacement électrique produit par l'existence de la couche. ν est l'indice de réfraction du métal, χ son indice d'extinction et d l'épaisseur de la couche.

La figure 1 donne la variation de cette grandeur en fonction de la longueur d'onde. Les couches nos 11, 7, 10 et 9 ont respectivement pour épaisseur massique 6, 12, 20 et 33 mμ.

L'étude expérimentale faite sur l'aluminium confirme les précédents résultats obtenus pour l'or et l'argent. Pour les couches les plus minces

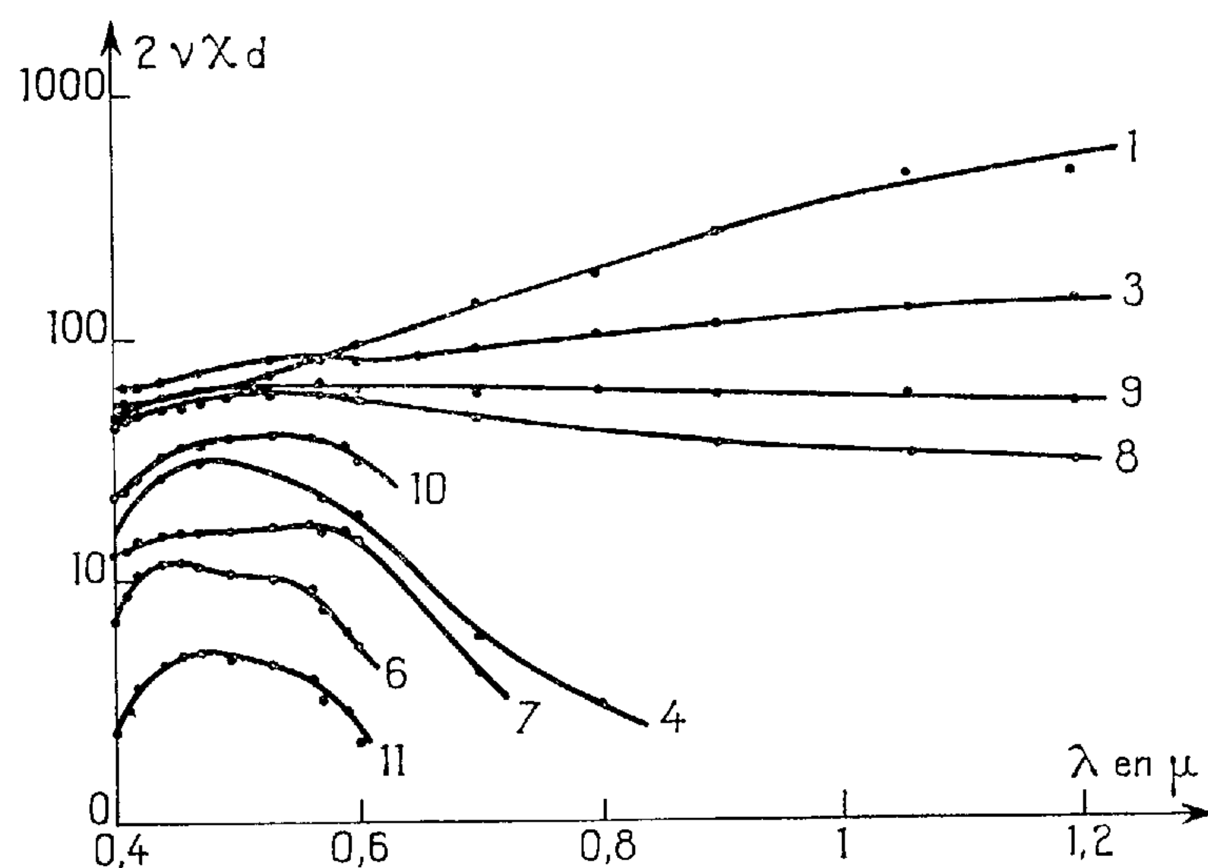


Fig. 1. — Variation de $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde.

il n'y a pas d'absorption dans l'infrarouge. Celle-ci ne se manifeste que pour des couches assez épaisses ($d > 30$ mμ).

On peut constater que les courbes donnant $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde présentent une différence très nette avec celles obtenues pour l'or et l'argent. En effet, la bande d'absorption est très large et possède

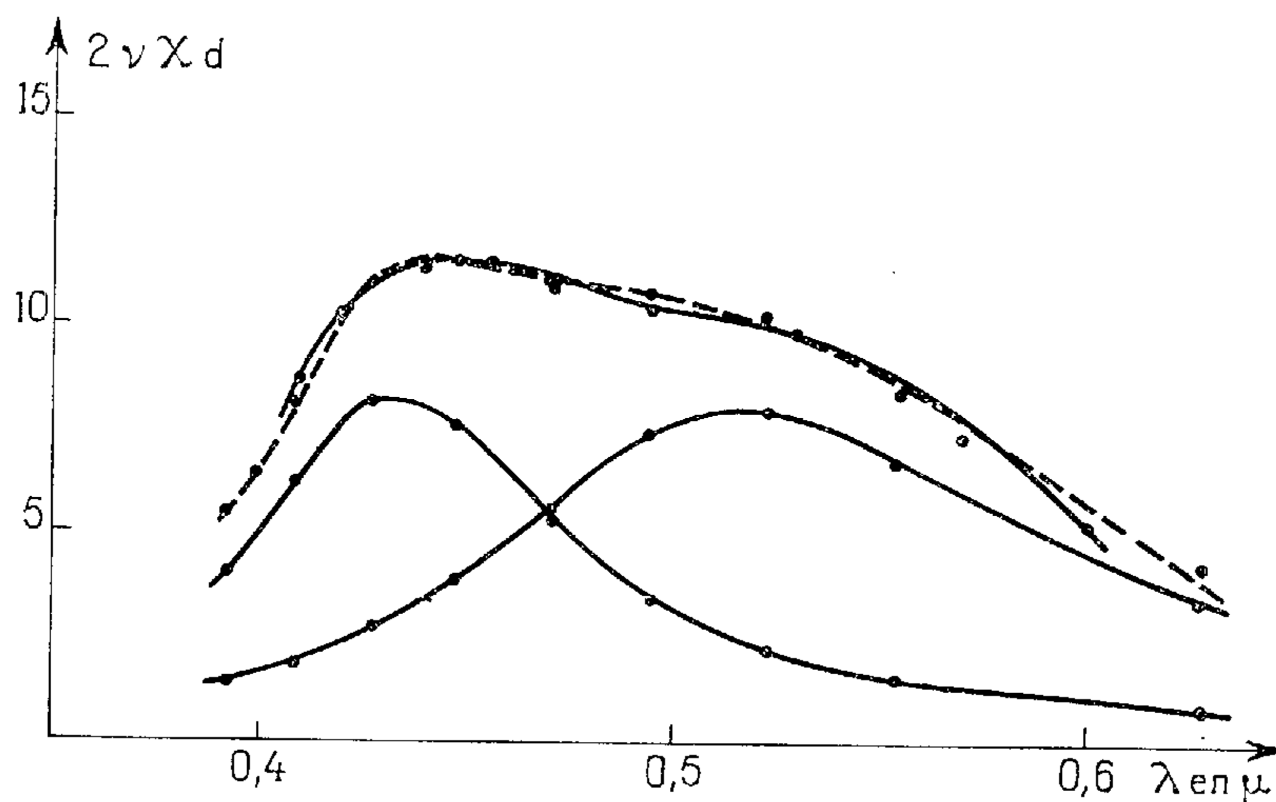


Fig. 2. — Décomposition en deux courbes d'absorption pour une couche mince.

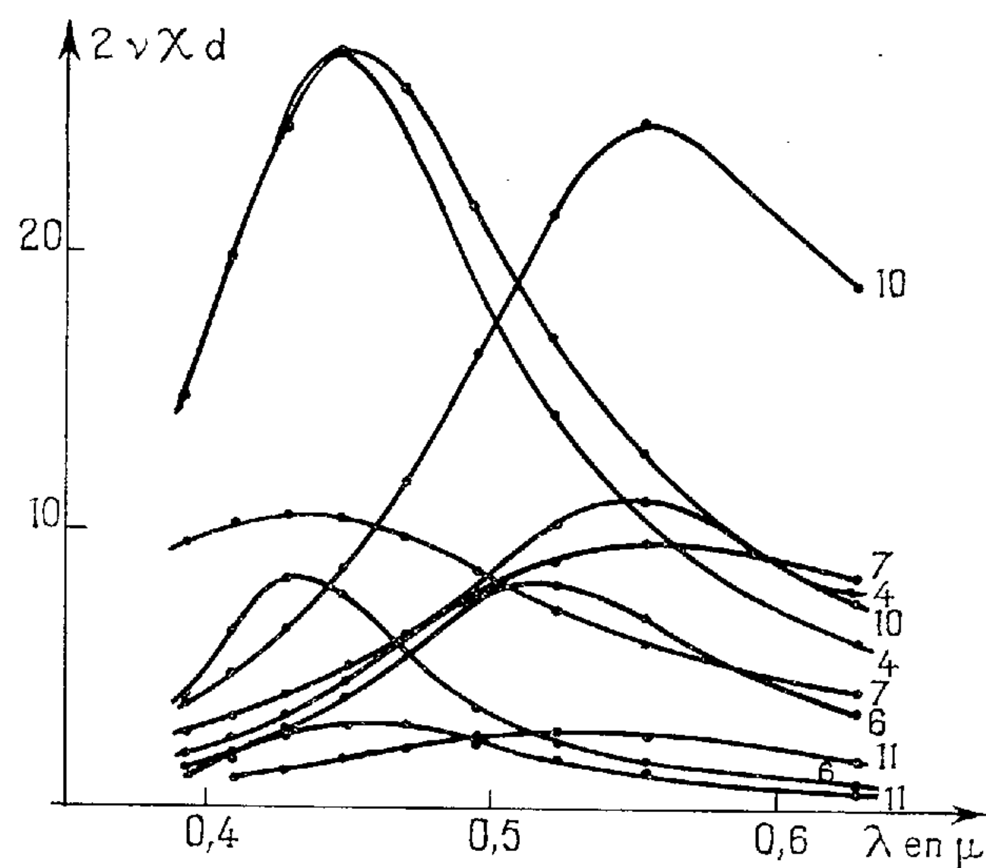


Fig. 3. — Représentation des deux bandes d'absorption pour différentes couches d'aluminium.

un maximum très aplati. Ceci suggère qu'on puisse la décomposer en deux courbes d'absorption. La figure 2 montre une telle décomposition. La courbe expérimentale est en traits pleins et la somme des deux courbes théoriques en traits discontinus. On voit que l'accord est satisfaisant.

La figure 3 représente une telle décomposition pour différentes couches. On reconnaît l'allure des courbes d'absorption anormale des couches minces

dont les maximums se déplacent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur augmente.

Essais d'interprétation théorique. — On a suggéré [2] que certaines propriétés optiques des couches minces pourraient être dues à l'existence d'états de surface. D'après Shockley [3] tous les métaux, sauf les métaux monovalents, possèderaient des électrons dans ces niveaux de surface. L'existence des deux bandes d'absorption pourrait peut-être s'interpréter de la manière suivante. Une bande d'absorption correspondrait au passage d'un électron de la bande 3 *p* à la bande de surface et l'autre au passage d'un électron de la bande de surface à la bande 4 *s*.

(*) Séance du 9 juillet 1962.
(1) J. Richard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2762.
(2) J. Richard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 291.
(3) W. Shockley, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 317.

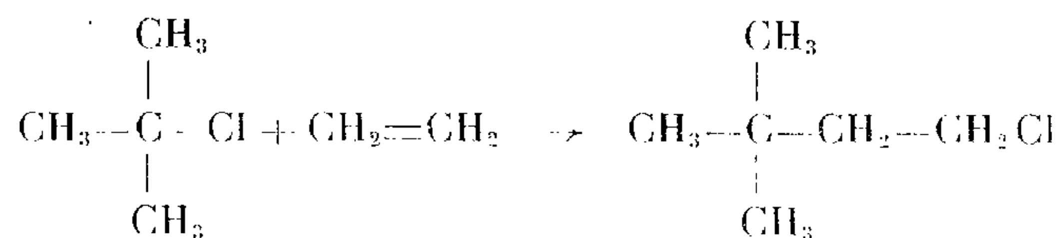
(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Addition de chlorures tertiaires à l'éthylène, en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Marc Béchet**, présentée par M. Paul Pascal.

Parmi les 12 chlorures tertiaires aliphatiques en C_4, C_5, C_6 et C_7, trois seulement donnent un produit pur par addition à l'éthylène en présence de chlorure d'aluminium. La réaction, bien que d'application limitée, présente de l'intérêt en synthèse organique.

L'addition de chlorures tertiaires aux composés éthyléniques, sous l'influence du chlorure d'aluminium, a été étudiée systématiquement par Schmerling ([1]). Elle constitue *a priori* une bonne méthode de préparation d'enchaînements aliphatiques à carbone quaternaire, mais n'a été que rarement utilisée dans ce but [([2]), ([3]), ([4])].

Dans le cas le plus simple, on envoie un rapide courant d'éthylène à travers une suspension de chlorure d'aluminium dans le chlorure de tertiobutyle, maintenue à — 20, — 30°, sous vive agitation. Après quelques heures, l'absorption est terminée. On lave à l'eau, et l'on isole par distillation le chloro-1 diméthyl-3.3 butane pur, avec un rendement de 72 %.



D'après les travaux de Schmerling ([1]), la réaction se produit également avec d'autres éthyléniques, mais seuls l'éthylène et quelques composés très dissymétriques, tels que le chlorure de vinyle, conduisent à des produits purs.

En nous limitant à l'addition sur l'éthylène, nous avons cherché à effectuer la même réaction à partir de chlorures tertiaires plus lourds. Le chlorure de tertioamyle, déjà utilisé par Schmerling, donne le chloro-1 diméthyl-3.3 pentane pur, mais les premiers essais sur des chlorures tertiaires en C_6 et C_7 nous ont conduits à des mélanges complexes, résultant visiblement d'une isomérisation préalable du dérivé halogéné de départ.

Nous avons alors préparé les trois chlorures tertiaires en C_6, et les sept chlorures tertiaires en C_7, à partir des alcools correspondants, facilement obtenus par réaction d'organomagnésiens sur des cétones ou des esters, et nous avons étudié leur isomérisation au contact du chlorure d'aluminium, dans les conditions de la réaction de Schmerling : 2 h à — 20°, sur 6 à 9 g de catalyseur par mole.

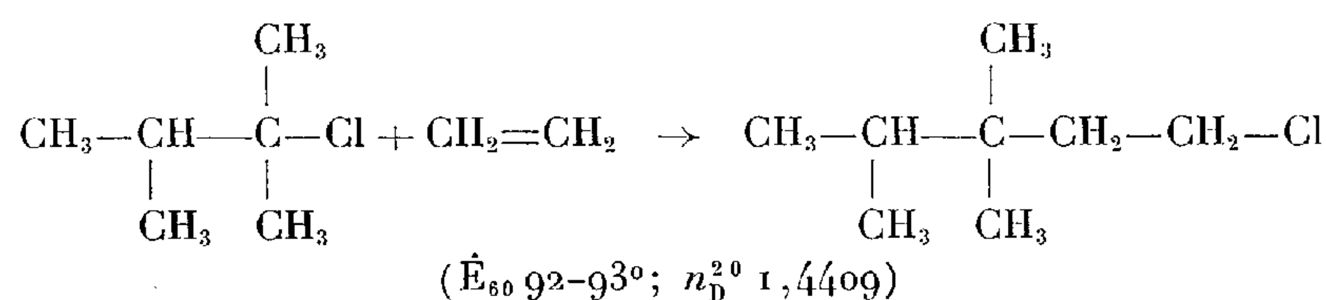
Les résultats des analyses effectuées par chromatographie en phase vapeur après isomérisation sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Chlorure de départ.	Produits de l'isomérisation.
Chloro-2 diméthyl-2.3 butane (I)...	(I)
» -2 méthyl-2 pentane (II)...	(I) + (II), 65 % ; (III), 35 %
» -3 » -3 » (III)...	(I) + (II), 60 % ; (III), 40 %
» -2 » -2 hexane (IV)...	(IV), 65 % ; (V), 30 % ; (VI), 5 %
» -3 » -3 » (V)...	(IV), 45 % ; (V), 50 % ; (VI), 5 %
» -3 éthyl-3 pentane (VI)...	(IV), 40 % ; (V), 45 % ; (VI), 15 %
» -2 diméthyl-2.3 pentane (VII) ([a])...	(VII), 70 % ; (VIII), 30 %
» -3 » -2.3 » (VIII) ([b])...	(VII), 30 % ; (VIII), 50 % ; (IV), 10 % ; (IX), 10 %
» -2 » -2.4 » (IX)...	(IV), 5 % ; (VII), 20 % ; (VIII), 30 % ; (IX), 45 %
» -2 triméthyl-2.3.3 butane (X) ([c])...	(X)

([a]) Isomérisation d'un mélange de (VII), 75 % et (VIII), 25 %.
([b]) Isomérisation d'un mélange de (VII), 15 % et (VIII), 85 %.
([c]) Isomérisation en solution dans le pentane.

Il apparaît que les seuls chlorures qui restent inchangés sont : en C_6, le chloro-2 diméthyl-2.3 butane (I), et en C_7, le chloro-2 triméthyl-2.3.3 butane (X).

A partir de (I) et de l'éthylène, nous avons obtenu aisément, dans les conditions expérimentales précédentes, le chloro-1 triméthyl-3.3.4 pentane, pur à 93 % :



$$CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-Cl + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Cl$$

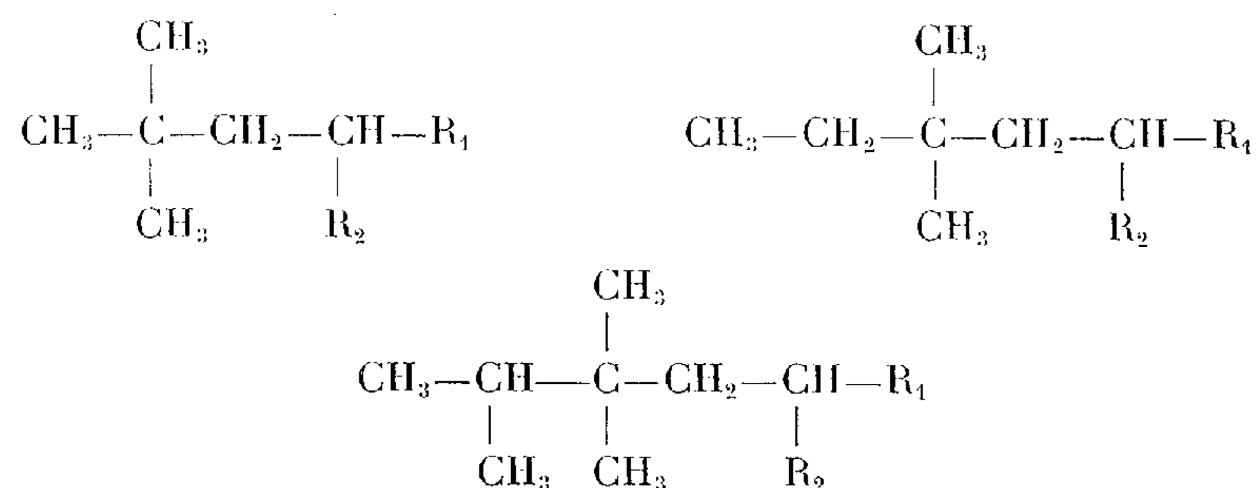
($\acute{E}_{60}$ 92-93° ; n_D^{20} 1,4409)

La structure de ce composé a été vérifiée par transformation de son organomagnésien en triméthyl-2.3.3 pentane (hydrolyse) et triméthyl-2.3.3 hexane (sulfate de méthyle), hydrocarbures connus, dont nous avons fait la synthèse par d'autres voies ([5]).

Par contre, le chlorure (X), qui est solide, s'est refusé à réagir sur l'éthylène, à la température de — 20°, en solution dans le pentane. En laissant monter la température jusque vers 0°C, il se décompose par contact prolongé avec $AlCl_3$, sans qu'on puisse observer la réaction attendue. Ce défaut de réactivité est probablement imputable à l'empêchement stérique.

Il est vraisemblable, au vu des résultats ci-dessus, que les chlorures tertiaires en C_8 et au-delà seraient tous isomérisables. En conséquence, la réaction de Schmerling paraît applicable, en série aliphatique, aux chlorures de tertiobutyle et de tertioamyle et au chlorure (I). Malgré ces limites étroites, cette réaction, facile à conduire sur des quantités

importantes (4) constitue une méthode supplémentaire (6) intéressante pour la synthèse des enchaînements comportant un carbone quaternaire. Les chlorures primaires obtenus donnent facilement un organomagnésien. Ils sont hydrolysables en alcools, puis oxydables en acides, etc. Ils nous ont permis notamment d'obtenir (5) par des transformations simples, des hydrocarbures saturés de formules générales :



(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) L. Schmerling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1152 et publications ultérieures.

(2) R. B. Scott et M. J. Gordon, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 385.

(3) R. Ciola et R. L. Burwell Jr, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 1063.

(4) A. Brandstrom, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 608-611 et 963.

(5) M. Béchet, *Thèse*, Lille, 1962.

(6) G. Desgrandchamps, A. Deluzarche et A. Maillard, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 265.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Considérations théoriques à propos de la définition de l'effet Peltier électrolytique.* Note (*) de M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Maurice Roy.

Considérons une jonction électrochimique isotherme, constituée de deux phases, l'une à conduction électronique (I) contenant les constituants i, l'autre à conduction ionique (II) contenant les espèces j, limitées par la double couche électrochimique, de volume V, où s'effectue la réaction d'électrode proprement dite.

La quantité de chaleur $d\mathrm{Q}$ mise en jeu expérimentalement [1] lorsque l'électrode est traversée par un courant électrique, a deux origines :

1° une quantité de chaleur $d_e\mathrm{Q}$, échangée par le système avec son entourage d'origine externe ou limitrophe à ce système :

$$\frac{d_e\mathrm{Q}}{dt} = \int_{\mathrm{V}} \operatorname{div} \vec{\mathrm{J}}'_u \, d\mathrm{V}, \tag{1}$$

où $\vec{\mathrm{J}}'_u$ est le flux de chaleur réduite, orienté du système vers l'extérieur, t le temps;

2° une quantité $d_i\mathrm{Q}$, fournie par le système à son entourage, par suite de la production interne d'entropie σ_{S}, due aux seules irréversibilités intrinsèques du système; cette quantité peut être négligée si les phénomènes irréversibles se produisent très lentement :

$$d_i\mathrm{Q} = \mathrm{T}\sigma_{\mathrm{S}}\, dt. \tag{2}$$

Le bilan calorifique total étendu au volume V s'écrit

$$\frac{d\mathrm{Q}}{dt} = \mathrm{T}\frac{d\mathrm{S}}{dt} = \int_{\mathrm{V}} \operatorname{div} \vec{\mathrm{J}}'_u \, d\mathrm{V} + \int_{\mathrm{V}} \mathrm{T}\sigma_{\mathrm{S}}\, d\mathrm{V}. \tag{3}$$

La chaleur de Peltier, d'après sa définition historique, est la chaleur totale mise en jeu ($d\mathrm{Q}$). Mais, jusqu'à ce jour, les théoriciens, considérant l'interface comme une surface et non comme un volume, ont postulé que σ_{S} est inexistant dans la double couche. En d'autres termes, tout en appelant effet Peltier le phénomène expérimental global, ils négligent $d_i\mathrm{Q}$ dans l'expression théorique du phénomène. Or, la double couche électrochimique a une épaisseur très petite, mais finie (couche de Helmholtz : 10^{-7} cm; couches de diffusion : 10^{-3} cm au minimum). Dans cette couche s'élabore la réaction d'électrode proprement dite, à laquelle est associée une production interne d'entropie. L'irréversibilité des phénomènes de diffusion, contrôlant éventuellement la réaction, est également certaine. On ne peut donc physiquement dissocier $d_e\mathrm{Q}$ et $d_i\mathrm{Q}$, puisque l'effet Peltier n'a de sens que si l'on est en dehors de l'équilibre thermodynamique. Il faut d'autre part remarquer que σ_{S} dépend essentiellement de diverses

conditions expérimentales de mesure, alors que $d_e Q$ correspond à l'aspect fondamental du phénomène, donc est seule spécifique de la jonction considérée.

Ceci nous amène à préciser la définition de l'effet Peltier : « on appelle chaleur de Peltier, la quantité de chaleur mise en jeu, à une jonction isotherme de deux phases, traversée par un courant électrique, *lorsque l'irréversibilité du phénomène est négligeable* ».

On désigne par coefficient Peltier π, la chaleur mise en jeu par passage, à travers la jonction, de l'unité de quantité d'électricité.

Dans le cas particulier d'un système électrochimique, nous appellerons chaleur molaire de Peltier électrolytique $\Pi_r^{I/II}$, la quantité de chaleur mise en jeu par passage réversible, du sein de la phase I au sein de la phase II, d'une mole de l'ion électroactif r.

L'expression mathématique est donnée par [2]

$$\Pi_r^{I/II} = z_r \mathcal{F} \pi_r^{I/II} = T(S_r^I - S_r^{II}) + z_r \sum_i \frac{t_i Q_i^*}{z_i} - \sum_j \frac{t_j Q_j^*}{z_j}, \tag{4}$$

où

S_r^I et S_r^{II} sont les entropies molaires partielles du constituant électroactif r dans les phases I et II;

t_i, t_j et Q_i^*, Q_j^* sont respectivement les nombres de transport et les chaleurs molaires de transport des constituants i de I et j de II;

z_r, z_i, z_j sont les valences des espèces r, i et j;

$\mathcal{F}$ le Faraday.

L'examen de l'ensemble des considérations qui ont permis d'établir la formule (4) nous conduit à distinguer l'état initial de l'état stationnaire du phénomène. L'état stationnaire d'une électrode traversée par un courant stationnaire est caractérisé par la fixation de grad $T = 0$ et par l'invariance dans le temps de la surtension, c'est-à-dire de l'affinité électrochimique.

Le théorème de Prigogine stipule qu'alors tous les flux, autres que le flux de chaleur et le flux de l'ion r, sont nuls. Il y a donc lieu de distinguer la chaleur de Peltier initiale $(\Pi_r^{I/II})_0$, correspondant au temps 0, donnée par la formule (4), et la chaleur de Peltier stationnaire $(\Pi_r^{I/II})_s$, donnée par la formule

$$(\Pi_r^{I/II})_s = T(S_r^I - S_r^{II}) + Q_r^{*I} - Q_r^{*II}, \tag{5}$$

où Q_r^{*I} et Q_r^{*II} sont les chaleurs molaires de transport de r dans les phases I et II. Si l'on introduit la notion d'entropie molaire transportée [3] du constituant r, $\overline{\overline{S}}_r$, définie par

$$\overline{\overline{S}}_r = S_r + \frac{Q_r^*}{T}, \tag{6}$$

on a

(7) $$(\Pi_r^{I/II})_s = T\left[\bar{\bar{S}}_r^{I} - \bar{\bar{S}}_r^{II}\right].$$

Pour les couples purement métalliques, il n'y a aucune différence entre les chaleurs de Peltier initiale et stationnaire, puisqu'il n'y a, à aucun instant, d'autres flux que le flux de chaleur et celui d'électrons (ion électroactif).

La relation de Thomson, qui découle de l'application des relations d'Onsager, relie le coefficient Peltier au pouvoir thermoélectrique ε d'un couple :

(8) $$\pi = T\varepsilon.$$

Seule, la définition de l'effet Peltier proposée permet de maintenir cette relation dans tous les cas.

Théoriquement, comme expérimentalement, on a établi l'existence des pouvoirs thermoélectriques initial ε_0 et stationnaire ε_s. La relation (8) conduit donc aux deux coefficients Peltier initial et stationnaire que nous avions distingués dans les équations (4) et (5) :

(9) $$(\Pi_r^{I/II})_0 = z_r \mathcal{F} T \varepsilon_0,$$

(10) $$(\Pi_r^{I/II})_s = z_r \mathcal{F} T \varepsilon_s.$$

La mesure expérimentale de ces deux grandeurs est possible, *a priori*; nous avons du reste indiqué dans une Note précédente ([4]) une méthode de mesure de la grandeur stationnaire.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) Par exemple, *voir* S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes*, North Holland Publ. Company, Amsterdam, 1951.

([2]) H. HOLTAN, *Thèse*, Utrecht, 1953.

([3]) I. M. TEMKIN et A. V. CHOROSHIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 26, 1952, p. 500.

([4]) Y. THOUVENIN et M. BONNEMAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 956.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la variation thermique du volume spécifique partiel des polymères vinyliques en solution.* Note (*) de MM. **Adrien Schmitt** et **André J. Kovacs**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation en fonction de la température du volume spécifique partiel de quelques échantillons de polystyrolène et de métacrylate de méthyle en solution diluée révèle une singularité, respectivement au voisinage de 70 et de 50°C. Cette singularité a les caractéristiques d'une transition du second ordre, dont on discute la signification.

Plusieurs auteurs [(1), (2)] ont signalé récemment des anomalies dans le comportement thermique des solutions diluées de polymères vinyliques. Un examen critique des résultats montre cependant (3) que les variations anormales des paramètres étudiés (rayon de giration, deuxième coefficient du viriel, etc.) sont à peine supérieures, ou du même ordre de grandeur que les erreurs de mesures, de sorte que l'existence même des singularités rapportées reste sujet à discussion.

L'étude de la variation en fonction de la température du volume spécifique partiel $\bar{v}_T$ des polymères vinyliques nous a montré cependant une singularité, dont l'amplitude est nettement supérieure aux erreurs maximales des mesures.

La technique utilisée, dilatométrie de précision, a été décrite dans une autre publication (4). Rappelons qu'elle permet de mesurer la variation de $\bar{v}_T$ avec une erreur inférieure à 4.10^{-4} cm³/g, pour une solution de concentration de l'ordre de 3 %.

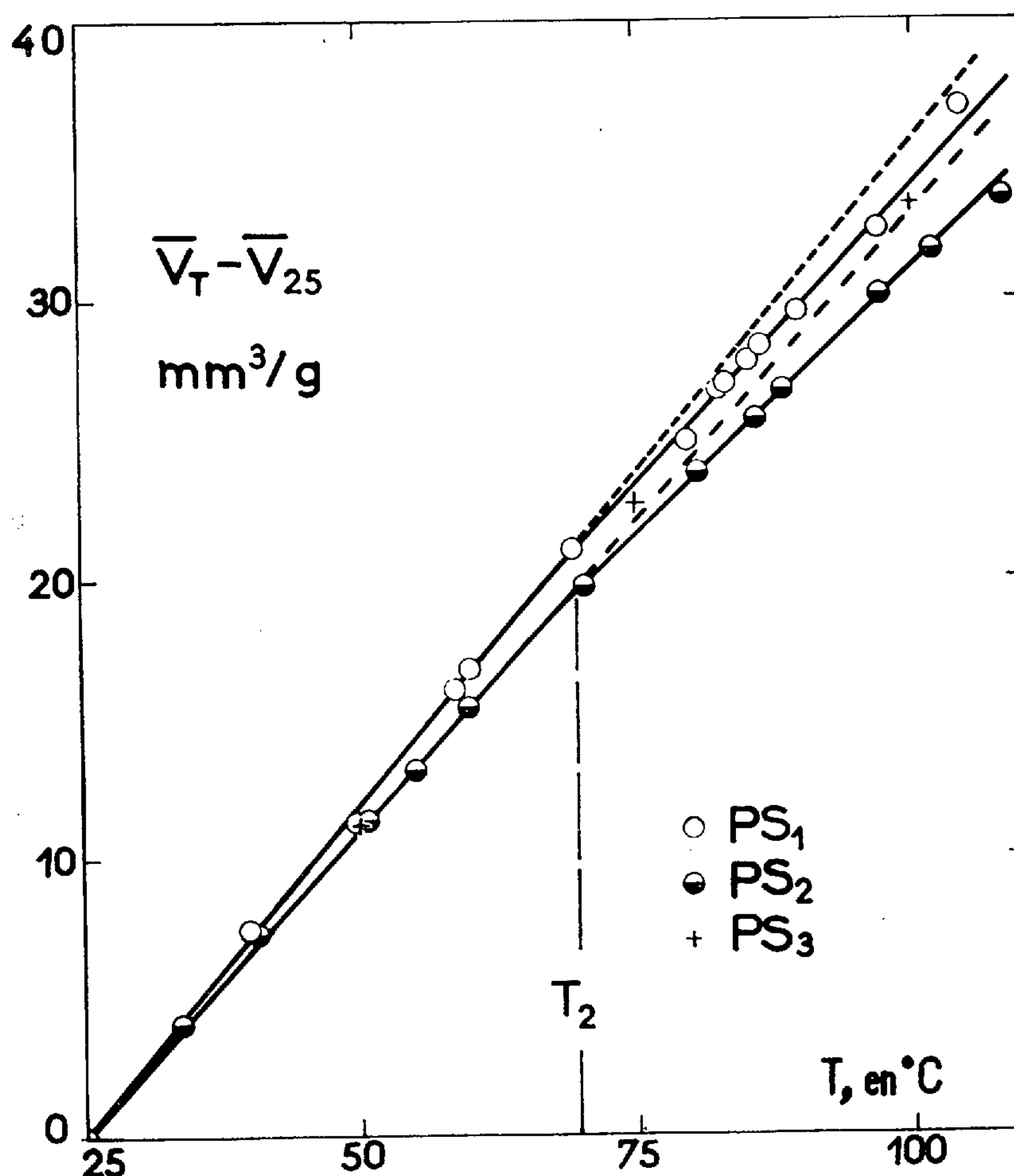
Les mesures concernent deux échantillons de polystyrolène, PS, et un polymétacrylate de méthyle, PMMA, en solution dans du xylène. Ces trois échantillons, préparés par polymérisation anionique, avaient une distribution de masse moléculaire relativement étroite. Les différentes caractéristiques des solutions : masse moléculaire moyenne en poids, M_w et fraction du volume du polymère, v_2 (à 25°C) sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Polymère.	10^4 M_w.	10^2 v_2.	T_2 (°C).	$10^4 \mid \alpha_s \mid$ $T < T_2$ (cm³.g⁻¹.deg⁻¹).	$10^4 \mid \alpha_s \mid$ $T > T_2$ (cm³.g⁻¹.deg⁻¹).	$10^4 \mid \alpha_p \mid$ (6). (cm³.g⁻¹.deg⁻¹)
PS_1	0,53	3,06	70	4,75	4,30	5,6
PS_2	45,0	3,13	70	4,45	3,80	5,5
PS_3	20,0	32,0	–	4,50	4,50	5,5
PMMA	12,5	2,60	50	4,40	4,05	5,0

La figure 1 représente la variation de $\bar{v}_T$ des échantillons de PS en fonction de la température, T. On peut noter que cette variation est sensi-

blement linéaire jusqu'à 70°C; mais le coefficient de dilatation cubique : $|\alpha_s| = d\bar{v}_T/dT$, *diminue* brusquement au-dessus de cette température. Le tableau I renferme les valeurs de $|\alpha_s|$ mesurées de part et d'autre de cette température critique, T_2. Les résultats de mesures sont reproductibles et indépendants du sens de la variation de T : il s'agit donc d'états d'équilibre. Comme les diamètres des points de la figure 1 sont de l'ordre des



erreurs maximales, la singularité dans $|\alpha_s|$ ne peut être attribuée à un manque de précision. Bien que la variation de ce paramètre au voisinage de T_2 soit petite, ce phénomène présente tous les aspects d'une transition du second ordre ([5]).

Des résultats similaires ont été obtenus pour un échantillon de PMMA, la transition se situe dans ce cas au voisinage de 50°C (tableau I).

La température de transition T_2 est pratiquement indépendante de la masse moléculaire, et elle se situe dans le même domaine que les anomalies observées par Reiss et Benoît ([1]). Par contre, de part et d'autre de T_2 les coefficients $|\alpha_s|$ diminuent lorsque M_w augmente, comme dans le cas des polymères à l'état condensé ([6]).

Nous avons reproduit aussi sur la figure quelques valeurs de $\bar{v}_T$ obtenues précédemment ([7]) avec un polystyrolène (PS_3), de fabrication industrielle, dans une solution concentrée de xylène. On remarquera que la variation de $\bar{v}_T$ est linéaire dans le domaine des températures étudiées, et que le coefficient de dilatation de cet échantillon est très voisin de ceux obtenus en solution diluée pour $T < T_2$. L'accroissement de la concentration a donc pour effet de supprimer la transition, ou de la déplacer vers les hautes températures.

Discussion. — Il paraît surprenant que $|\alpha_s|$ diminue lorsque la température augmente, car le coefficient de dilatation des liquides et des solides augmente, en général, avec T. On doit se rappeler cependant qu'il s'agit là de volumes spécifiques partiels qui mesurent en plus du volume propre des macromolécules, les variations de volume provoquées par les interactions polymère-solvant. On peut donc écrire, en prenant comme état de référence le volume spécifique v_p du polymère pur : $\bar{v}_T = v_p + v_e$, où v_e est l'excès de volume (par grammes de polymère) qui dans le cas des bons solvants est généralement négatif. Une simple dérivation par rapport à T conduit à écrire

$$-\frac{dv_e}{dT} = \frac{dv_p}{dT} - \frac{d\bar{v}_T}{dT} = |\alpha_p| - |\alpha_s|.$$

En tenant compte que le rapport v_e/v_p est généralement inférieur à 0,01 dans le système PS-xylène ([7]), on peut déduire des valeurs numériques rassemblées dans le tableau I, que $(-1/v_e)(dv_e/dT)$ est au moins 20 fois supérieur à $(1/v_p)|\alpha_p|$. Les interactions polymère-solvant sont donc extrêmement sensibles à une variation de température. De plus, comme $(-dv_e/dT)$ croît d'environ 50 % au-dessus de T_2, on ne peut expliquer ce phénomène que par un changement radical dans la configuration de la chaîne macromoléculaire, dont la nature devrait être précisée par d'autres expériences.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) C. Reiss et H. Benoit, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268.
([2]) I. Ya. Slonim, K. V. Chmutov, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 25, 1961, p. 296.
([3]) G. Weill, Communication privée.
([4]) A. Schmitt, *Diplôme d'Études supérieures*, Strasbourg, juillet 1962.
([5]) P. Ehrenfest, *Leiden comm.*, Suppl. 756, 1933.
([6]) T. G. Fox et S. Loshaek, *J. Polymer Sc.*, 15, 1955, p. 371.
([7]) A. J. Kovacs, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1954.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des hauts polymères de l'indène par diffusion de la lumière.* Note (*) de Mme **Itka Bkouche-Waksman** et M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyindènes obtenus par polymérisation cationique sont assez fortement ramifiés, surtout lorsque leur masse moléculaire est suffisamment élevée. Ceci résulte de la comparaison, sur des échantillons fractionnés, des valeurs de la masse moléculaire avec celles de la viscosité intrinsèque, du rayon de giration et du second coefficient du viriel.

Whitby et Katz ([1]), Staudinger et coll. ([2]) ont étudié la polymérisation cationique de l'indène. La masse moléculaire la plus élevée était égale à 6 000 ([2]). Zettlemoyer et Pieski ([3]) ont fractionné des polyindènes cationiques de bas poids moléculaires. Récemment, Sigwalt ([4]) a réalisé la polymérisation cationique de l'indène à basse température. Les masses moléculaires obtenues dépassent un million et les viscosités intrinsèques atteignent 2.

Nous avons utilisé de l'indène purifié selon une amélioration de la méthode de Weissgerber ([5]). Le monomère (n_D^{25} 1,5740) renferme de très faibles quantités d'indane ($<$ 0,5 %) et des impuretés non identifiées en proportions beaucoup plus faibles. La masse moléculaire des polymères obtenus est d'autant plus élevée que la proportion d'impuretés est plus faible. Les valeurs les plus élevées de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sont d'environ 1,70 par exemple pour la polymérisation d'une solution à 10 % en volume dans le chlorure de méthylène par 0,02 mole/l de tétrachlorure de titane, à — 72°C. Le monomère utilisé donnait dans ces conditions un polymère de $[\eta]$ 100 ml/g = 1,50. Nous avons préparé deux échantillons dans les mêmes conditions mais à des températures différentes : à — 20°C, E_1 a pour viscosité $[\eta]_{100\,\mathrm{ml/g}} = 0{,}53$ et sa masse $\overline{M}_p = 2{,}36.10^5$; à — 55°C, E_2 a pour viscosité $[\eta]_{100\,\mathrm{ml/g}} = 1{,}02$, et sa masse $\overline{M}_p = 6{,}5.10^5$.

Fractionnement par précipitation. — Nous avons choisi comme solvant et comme précipitant le couple toluène-éthanol. Le polyindène se dépose sous forme de coacervat. A partir de la solution mère contenant 1 % de polyindène, on précipite une fraction P_1 de polymère. P_1 après redissolution dans le solvant, donne par précipitation une nouvelle fraction F_1; la solution surnageante est jointe à la solution mère qui donne une fraction P_2. On obtient ainsi les fractions F_1, F_2, etc.

— E_1 a été fractionné en 14 fractions dont la masse moléculaire varie de $8{,}7.10^5$ à $0{,}21.10^5$;

— E_2 a été fractionné en 13 fractions dont la masse moléculaire varie de 26.10^5 à $1{,}06.10^5$.

La figure 1 représente les courbes de distribution pour E_1 et E_2.

Étude des fractions par diffusion de la lumière. — Les mesures ont été

faites dans le benzène avec un appareil Sofica étalonné au benzène ($R_B = 16{,}3.10^{-6}$). Les solutions étaient dépoussiérées par centrifugation. L'incrément d'indice est égal à 0,144. Nous avons déterminé la masse moléculaire en poids $\overline{M}_p$, le rayon de giration $\bar{\rho}_z$, et le second coefficient du viriel des fractions de E_1 et de E_2. Afin de vérifier l'absence de phénomènes d'association, nous avons déterminé la masse moléculaire d'un échantillon en solution dans le dioxanne ($dn/dc = 0{,}200$). Les résultats obtenus sont identiques.

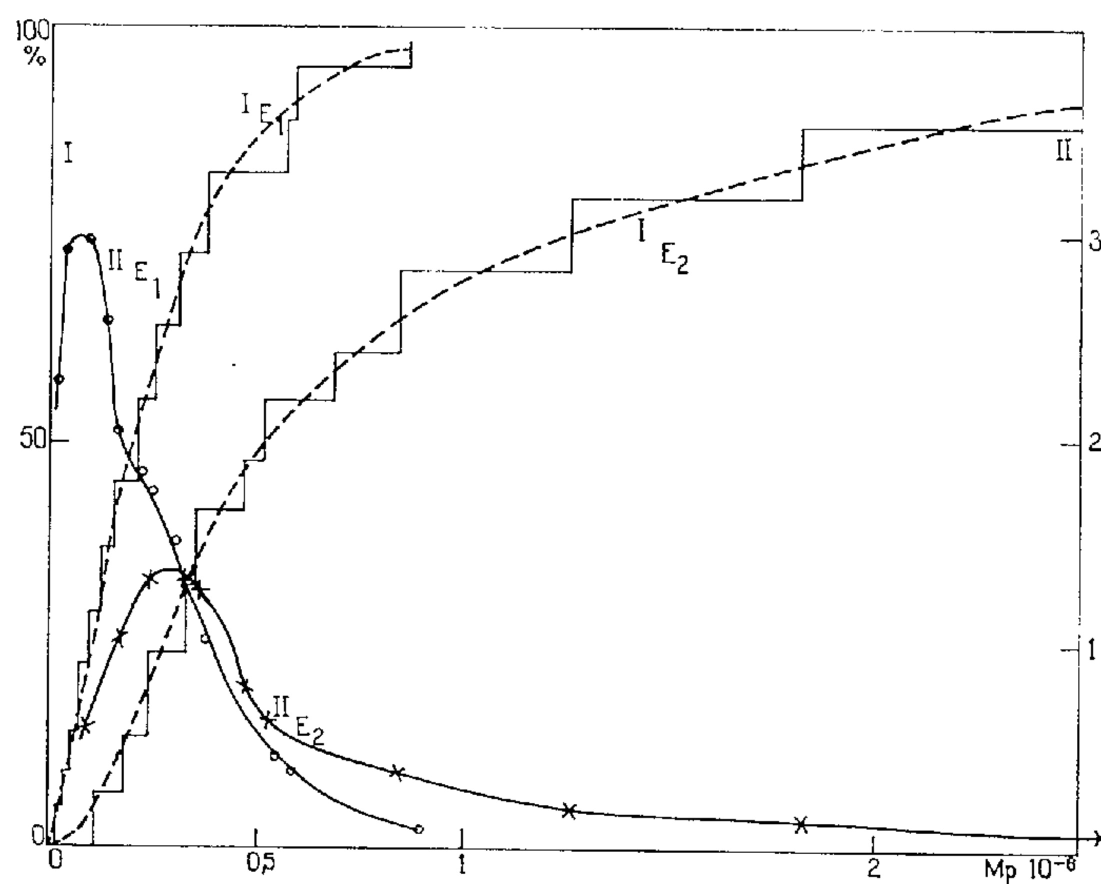


Fig. 1. — Courbes de distribution.

I. Caractéristiques intégrales de distribution pondérale (en ordonnées, pour-cent cumulé des fractions, en poids).

II. Caractéristiques différentielles de distribution pondérale.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre d'Ubbelohde, avec des solutions dans le benzène à 25°C.

Discussion. — Pour des échantillons de polyindène non fractionnés, nous obtenons la relation suivante entre $[\eta]_{100\,\mathrm{ml/g}}$ et $\overline{M}_p$:

$$(1) \qquad [\eta] = 4{,}52.10^{-4}\, M^{0{,}58}.$$

Pour les fractions de E_1, $[\eta]$ et $\overline{M}_p$ sont liés par la relation

$$(2) \qquad [\eta] = 4{,}79.10^{-4}\, M^{0{,}58}.$$

Les points correspondants aux fractions de E_2 se placent sur la droite de la relation logarithmique de (2) jusqu'à la masse moléculaire 5.10^5 environ (*fig.* 2). Le reste des points se place sur une courbe. Pour des masses moléculaires égales, la viscosité des fractions E_2 est plus faible que celle des fractions E_1. Ces fractions E_2 semblent donc être formées de molécules plus ramifiées que celles de E_1.

Pour des masses moléculaires supérieures à 5.10^5, le second coefficient du viriel est plus faible pour les fractions E_2 que pour les fractions E_1. Ceci confirme la ramification des fractions E_2.

La relation entre $\log \bar{\rho}$ et le $\log \bar{M}_p$ est linéaire pour les fractions E_1 et E_2 jusqu'à la masse moléculaire 4.10^5 environ. Au-dessus de cette valeur, les rayons de giration des fractions E_2 sont plus faibles que ceux des fractions E_1 (*fig.* 3). Ceci montre encore l'existence de ramifications dans les fractions E_2. En admettant que les fractions E_1 sont linéaires, et les fractions E_2 ramifiées, nous avons évalué $g[(\bar{\rho}_z^2)$ ramifié$/(\bar{\rho}_z^2)$ linéaire$]$ et g' ($[\eta]$ ramifié/$[\eta]$ linéaire). g varie de 0,81 à 0,41 pour des masses moléculaires variant de $3,8.10^5$ à $25,85.10^5$. Les valeurs de $g^{1/2}$ et g' montrent que le polyindène obéit à la loi de Kilb et Zimm ([6]) qui tient compte des ramifications dans un solvant idéal :

$$[\eta] = \Phi' g^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}}.$$

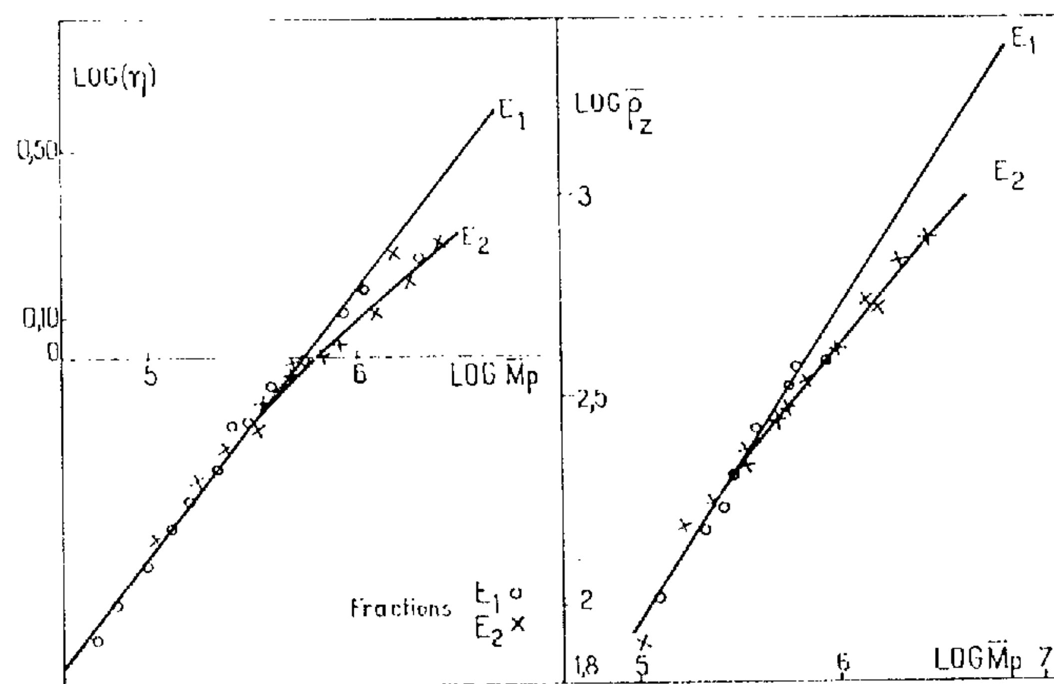


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire en coordonnées logarithmiques.

Fig. 3. — Variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire en coordonnées logarithmiques.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) G. S. Whitby et M. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1160.

(2) H. Staudinger, Ashdown, Brunner, Bruson et Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 984.

(3) A. C. Zettlemoyer et E. T. Pieski, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 165.

(4) P. Sigwalt, Brevet français nº 1.235.546, 1959; *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Moscou, juillet 1960; *J. Pol. Sc.*, 52, 1961, p. 15-22.

(5) R. Weissgerber, *Ber.*, 42, 1909, p. 569.

(6) B. H. Zimm et R. W. Kilb, *J. Pol. Sc.*, 37, 1959, p. 19.

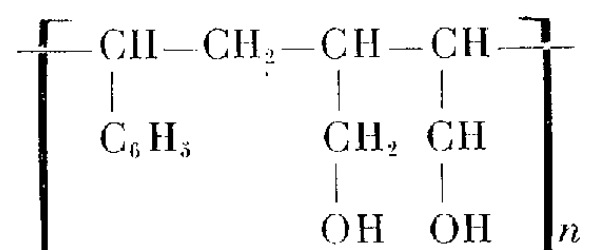
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réduction du copolymère styrène-anhydride maléique par l'hydrure de lithium-aluminium.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction du copolymère styrène-anhydride maléique par l'hydrure de lithium-aluminium permet d'obtenir du copolymère styrène-butène-2.3 diol-1.4 dans lequel tous les groupes hydroxylés peuvent être facilement estérifiés.

L'emploi de l'hydrure de lithium-aluminium pour la réduction des groupes esters dans les polymères a été décrit par Houel (1) et Boyer-Kawenoki (2).

Nous avons étudié les conditions de la réduction du copolymère styrène-anhydride maléique par l'action du même réactif en vue d'obtenir le copolymère styrène-butène-2.3 diol-1.4 :



Tous les essais ont été conduits sous atmosphère d'argon. Le tétrahydrofuranne anhydre a été utilisé comme solvant. Le copolymère de départ avait la composition molaire suivante : styrène, 51 ; anhydride maléique, 49. Nous avons utilisé une quantité d'hydrure de lithium-aluminium égale à trois fois la quantité équimolaire.

1. *Réduction à la température ambiante.* — Le copolymère a été dissous dans du tétrahydrofuranne et sous atmosphère d'argon, a été introduit dans le réacteur contenant du tétrahydrofuranne et l'hydrure de lithium-aluminium. Après 2 h d'agitation, le complexe formé, précipité dans le milieu réactionnel, a été décomposé par l'eau et les composés minéraux dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Le copolymère réduit étant insoluble dans le milieu, il a été filtré et lavé plusieurs fois à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau distillée.

L'analyse élémentaire du copolymère ainsi obtenu : C % 73,11 ; H % 6,31 permet de constater que la réduction a été seulement partielle. Ce copolymère se dissout à chaud dans du métacrésol, gonfle et se dissout partiellement dans le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et la pyridine.

2. *Réduction à la température d'ébullition du tétrahydrofuranne.* — Nous avons effectué deux essais en changeant la durée de la réaction. Le copolymère a été placé dans une cartouche en verre avec fond de verre fritté. Les vapeurs de tétrahydrofuranne condensées dans un réfrigérant retombent dans cette cartouche et dissolvent progressivement le copolymère qui, durant 4 h, est ainsi introduit goutte à goutte dans le réacteur contenant le tétrahydrofuranne bouillant et l'hydrure de lithium-aluminium. La réaction a duré 75 h, dont 24 heures de chauffage. Le complexe

a été décomposé et le produit de la réduction purifié comme lors de l'essai précédent. Ce corps, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, est insoluble et gonfle à chaud dans le métacrésol et dans la pyridine exclusivement.

Principales caractéristiques : F 303-310°; indice de saponification : 85.

Analyse élémentaire : C % 75,54; H % 7,84.

Ceci prouve que la réaction de réduction en groupes hydroxylés se produit avec un rendement topochimique égal à 69 % et la réduction partielle (formation de γ-lactone) avec un rendement de 31 %. Dans le copolymère ainsi obtenu, il n'y a ni cycle anhydride, ni groupes carboxyliques ainsi qu'il est prouvé par l'étude du spectre d'absorption infrarouge, de même que par la mesure de l'indice d'acide : ce dernier est nul. Le spectre infrarouge montre l'existence des bandes à 2,97 et 3,44 μ (groupes OH), à 9,75 μ (alcool primaire), et à 5,67 μ (γ-lactone).

La réaction suivante a été effectuée dans les mêmes conditions, hormis la durée de réaction qui a été portée à 215 h dont 48 h de chauffage. L'aspect physique et la solubilité du copolymère obtenu lors de cette réaction sont identiques à ceux obtenus précédemment.

Principales caractéristiques : F 305-310°; indice de saponification : 48.

Analyse élémentaire : C % 76,01; H % 8,44.

La réaction de réduction en groupes hydroxylés se produit donc dans ce cas, avec un rendement topochimique égal à 84 % et la réduction partielle (formation de γ-lactone) avec un rendement de 16 %. Dans ce copolymère également, nous n'avons pas constaté l'existence de cycle anhydride, pas plus que de groupes carboxyliques. Le spectre infrarouge montre les mêmes bandes que dans le cas précédent.

L'insolubilité des copolymères styrène-butène-2.3 diol-1.4 pourrait être éventuellement attribuée à l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires.

Le dernier copolymère obtenu a pu être estérifié par les acides formique et acétique.

Le formiate obtenu est soluble à froid dans : le nitrobenzène, l'acétate d'éthyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, le chlorure de méthylène, le nitrométhane, la pyridine et le diétherméthylique de glycol. Il gonfle dans le benzène, le toluène et le dioxanne. A chaud, il gonfle dans le xylène et dans le butanol.

L'acétate obtenu est soluble à froid dans : le benzène, le nitrobenzène, le toluène, l'acétate d'éthyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, le chlorure de méthylène, le nitrométhane, le dioxanne, la pyridine et le diétherméthylique du glycol et à chaud dans le xylène et dans le butanol.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) B. Houel, *Thèse*, Paris, 1961.
(2) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1792.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

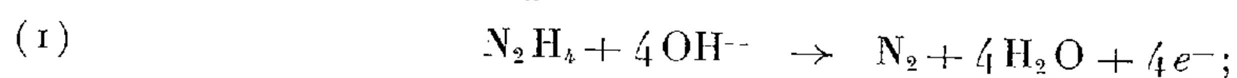
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude électrochimique de la réaction de décomposition catalytique de l'hydrazine sur électrodes platinées, en milieu basique.* Note (*) de M. **Gilles Susbielles** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

Parmi les combustibles possédant une vitesse d'oxydation anodique appréciable et susceptibles par conséquent d'être utilisés dans des piles à combustibles, un certain nombre de ces composés donnent lieu en circuit ouvert à une réaction de déshydrogénation. Nous avons, en particulier, le cas de l'hydrazine en milieu basique sur catalyseurs rhodium platiné. La décomposition, très facile à constater, produit des mélanges gazeux dont l'analyse est aisée puisqu'ils ne sont formés que d'azote et d'hydrogène.

Dans la ligne des travaux basés sur l'interprétation électrochimique des réactions catalytiques en milieu conducteur [(1), (2)], on peut penser que cette déshydrogénation résulte du fait que l'oxydation du combustible et la réduction du solvant peuvent avoir lieu dans une zone de potentiel commune.

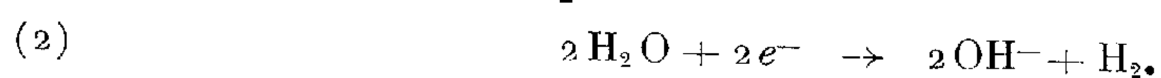
Dans le cas présent, nous avons affaire aux deux réactions suivantes :

— oxydation anodique du combustible :



(1) $$N_2H_4 + 4\,OH^- \rightarrow N_2 + 4\,H_2O + 4e^-;$$

— réduction cathodique du solvant :



(2) $$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^- + H_2.$$

L'oxydation anodique de l'hydrazine s'effectuant à un potentiel inférieur à celui de l'hydrogène, l'intensité résultante pour une valeur quelconque du potentiel de la zone commune doit être calculable par une relation d'additivité ($I = I_{(1)} + I_{(2)} = a - b$, *fig.* 1), relation qui nous permet de prévoir les variations des pourcentages respectifs d'azote et d'hydrogène en fonction du potentiel appliqué.

L'étude expérimentale a été réalisée à la température de 20°C, en prenant comme anode une plaque de platine sur laquelle étaient déposées électrolytiquement une couche d'or, puis de rhodium, suivant la technique de Zhukov (3) et que nous avons ensuite recouverte d'un dépôt de noir de platine.

Cette électrode plongée dans une solution de potasse 5 N, renfermant de l'hydrazine à la concentration de 0,5 mole/l (de solution), se place à un potentiel supérieur à celui du dégagement de l'hydrogène dans le même milieu. Dès immersion de la plaque, un dégagement gazeux intense apparaît. L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse, de ce mélange montre qu'il contient 66,6 % d'hydrogène et 33,4 % d'azote.

L'électrode est ensuite portée à différents potentiels et maintenue à ces potentiels à l'aide d'un potentiostat Tacussel (ASA 4). Dans la zone

correspondant à une oxydation anodique, on assiste à une diminution très rapide du pourcentage d'hydrogène au fur et à mesure de l'augmentation de la polarisation imposée à l'électrode. Lorsque l'hydrogène a complètement disparu, le volume d'azote recueilli correspond alors exactement à la quantité de courant ayant traversé le système et à l'équation (1).

De même, dans la zone correspondant à une réduction cathodique, le pourcentage d'azote s'affaiblit progressivement. Lorsque le potentiel atteint correspond au dégagement d'hydrogène pur, le volume d'hydrogène recueilli correspond exactement à la quantité de courant ayant traversé

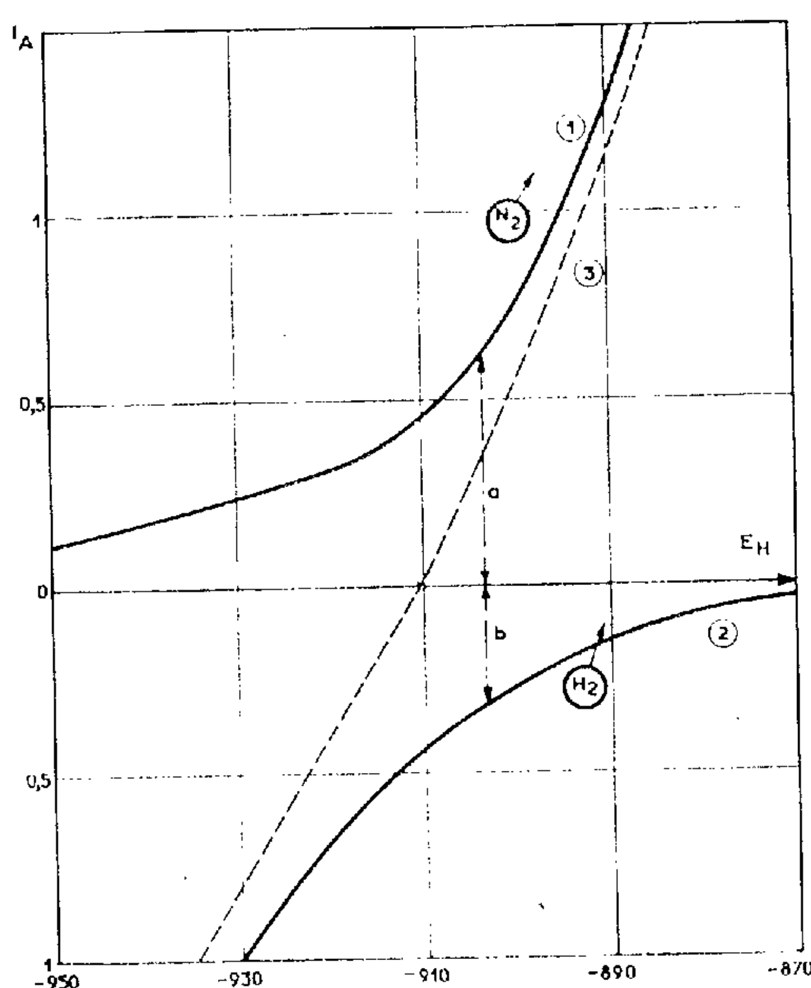


Fig. 1.

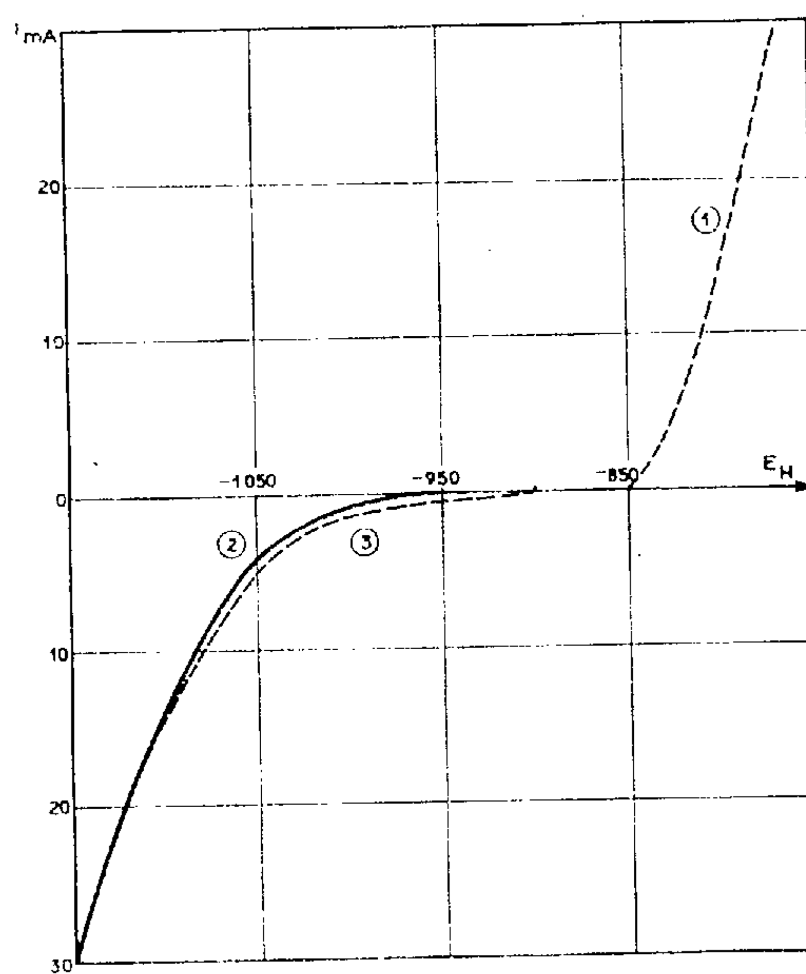


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel sur électrodes platinées.
(1) Oxydation de l'hydrazine.
(2) Réduction du solvant.
(3) Courbe résultante (I = $a - b$).

Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel sur électrode de platine poli.
(1) Oxydation de l'hydrazine.
(2) Réduction du solvant en l'absence d'hydrazine.
(3) Réduction du solvant en présence d'hydrazine.

le système. Il n'y a, d'autre part, formation d'aucune quantité dosable d'ammoniac. La réaction cathodique à considérer est donc bien la réaction (2), sans qu'il y ait possibilité de réduction de l'hydrazine à l'état d'ammoniac.

L'analyse des résultats expérimentaux est présentée dans le tableau ci-après, dans lequel nous avons porté, en fonction du potentiel de l'électrode E_H, mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, les données suivantes :

I, intensité du courant par centimètre carré d'électrode (comptée positivement pour le courant anodique);

% N_2, % H_2, résultats d'analyse de la phase gazeuse;

a, b, intensités du courant par centimètre carré relatives aux réactions (1) et (2) calculées à partir des résultats d'analyse et des relations

$$\frac{a}{2b} = \frac{\%\, N_2}{\%\, H_2}; \qquad I = a - b;$$

V_{cal}, volume total des gaz dégagés, exprimé en millilitres par heure, calculé à partir des intensités partielles a et b

$$V_{cal} = \frac{24\,000 \times 3\,600 \times S}{96\,500 \times 2}\left(\frac{a}{2} + b\right) \qquad \text{(S, surface totale de l'électrode = 20 cm}^2\text{)};$$

V_{mes}, volume total des gaz recueillis sur la cuve à eau, exprimé en millilitres par heure;

I_{H_2}, intensité relative à la décomposition du solvant, mesuré en l'absence d'hydrazine.

E_H (mV).	I (mA).	N_2 (%).	H_2 (%).	a (mA).	b (mA).	V_{cal} (ml/h).	V_{mes} (ml/h).	I_{H_2} (mA).
−985	−150	0,05	99,95	0,15	150	1 350	1 370	150
−970	−102,5	0,3	99,7	0,6	103,1	920	930	102,5
−960	− 77,5	1	99	1,5	79	710	700	79
−935	− 30	4,1	95,9	2,8	32,8	300	290	21
−910		33	66	(12)	(12)		150	2
−890	+ 27,5	72,5	27,5	34	6,5	210	200	0,1
−860	+ 90	89,2	10,8	95,5	5,6	480	470	0,05
−835	+145	95,8	4,2	148	3	690	700	–
−810	+ 200	99,75	0,25	200	0,1	890	900	–
−790	+240	100	0	240	0	1 560	1 560	–

La concordance est très satisfaisante en ce qui concerne le volume calculé et le volume gazeux mesuré. Cependant, un léger désaccord subsiste en ce qui concerne I_{H_2} calculé et I_{H_2} expérimental en l'absence d'hydrazine. En fait, cette dernière valeur de l'intensité ne peut se déterminer qu'en l'absence d'hydrazine et l'on peut déduire de cette divergence que la courbe de réduction du solvant se trouverait déplacée vers les potentiels plus positifs en présence d'hydrazine. Une vérification de cette hypothèse peut être effectuée sur une électrode de platine poli, pour lequel l'oxydation de l'hydrazine s'effectuant avec une forte surtension, il n'y a plus d'interférence entre cette réaction et le mur du solvant; on constate le même déplacement (*fig.* 2).

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) P. Boutry, O. Bloch et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 988.

(2) J. Courtot-Coupez, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 16).

(3) I. I. Zhukov, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 3, 1933, p. 958.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise,*
Délégation Générale
à la Recherche Scientifique et Technique,
Comité de Transformation des Énergies.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Acidification des sels sodiques de quelques nitrobutanols.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Stéphane Deswarte**, présentée par M. Georges Champetier.

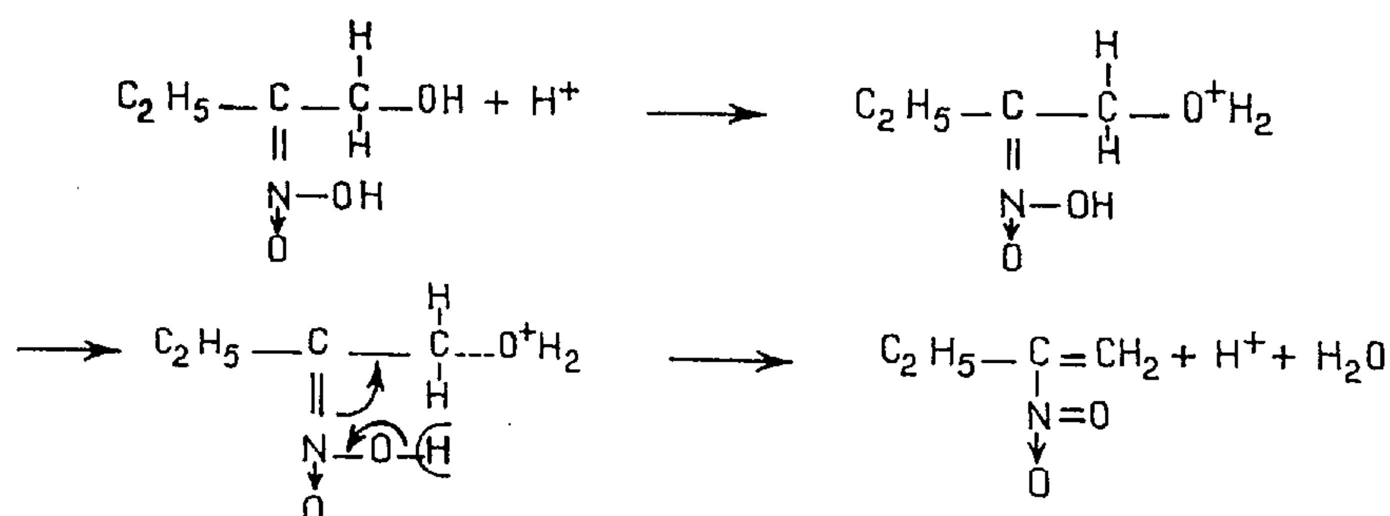
Parallèlement à ce qui a été fait pour les nitroparaffines, nous étudions l'acidification des ions des divers nitrobutanols. Il apparaît ici une possibilité supplémentaire : la formation de carbure éthylénique nitré, catalysée par les nitrites.

Il devait être intéressant de comparer le comportement des nitroalcools, lors de l'acidification de leurs sels de sodium, à celui des nitroparaffines ([1]). Nous avons utilisé des méthodes semblables et nous nous sommes placés dans des conditions analogues.

A. 2-*nitro* 1-*butanol et* 3-*nitro* 2-*butanol* ([2]). — On observe diverses réactions suivant le pH de l'acidification.

1° pH > 6 : Il y a isomérisation en forme nitro. La vitesse de cette réaction à 20°C entre pH 6,9 et 8,9 est de la forme $v = K\,|H^+|.|\text{Ion}|$, avec $K = 7.10^5$ mole^{-1}.mn^{-1}. La quantité finalement isomérisée dépend du pH selon la relation $\text{pH} - \text{pK}_N = \log(|\text{Ion}|/|\text{Forme nitro}|)$, le pK_N mesuré par spectrophotométrie $\left(\varepsilon^{237,5\,\text{m}\mu}_{C_2H_5-\underset{\underset{NO_2^-}{\|}}{C}-CH_2OH}\right)$ étant de 8,88 pour le premier nitrobutanol et 8,15 pour le second.

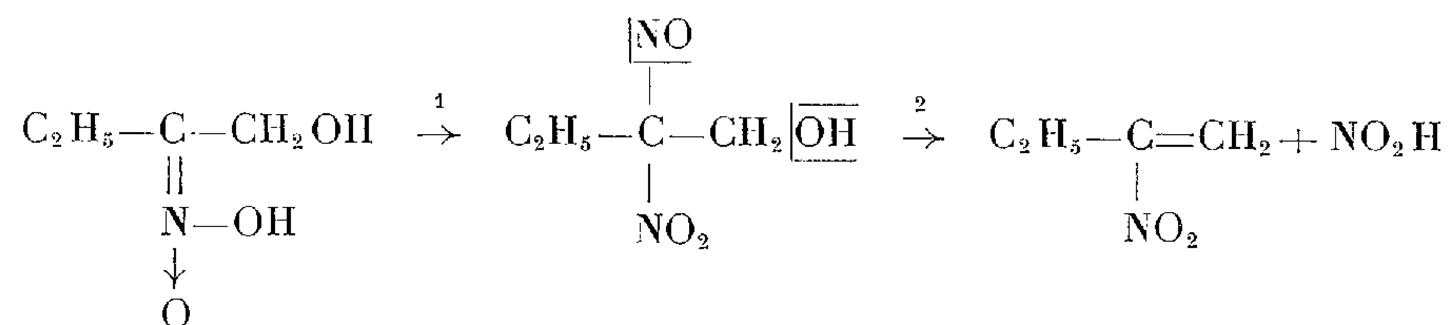
2° 6 > pH > 3 : En plus de l'isomérisation, il y a déshydratation en 2-nitro 1-butène et 2-nitro 2-butène ([3]) respectivement, due probablement à la mobilité accrue de l'hydroxyle par la double liaison de l'acide nitronique :



Les nitrobutènes s'hydratent ensuite mais leur hydratation, étudiée par Seagers et Elving ([4]) pour le 2-nitro 1-butène et par nous-mêmes pour le 2-nitro 2-butène, est assez longue pour ne pas perturber les bilans.

3° pH < 3 : En plus des deux réactions précédentes, on est en présence également de la réaction de Nef et de la réaction de scission autooxydation ([1]). On obtient de ce fait le pseudonitrol correspondant peu stable dont la vague polarographique disparaît rapidement en raison de la décomposition en nitrobutène et nitrite. Ceci explique que le nitrite favorise la formation de nitrobutène par une véritable catalyse chimique.

Nous avons cherché à améliorer le rendement en 2-nitro 1-butène par acidification : sans nitrite, en acidifiant par un tampon de pH 2,39 (pH final 2,98) on arrive à obtenir 74 % de 2-nitro 1-butène par rapport à la quantité initiale de nitrobutanol. En ajoutant une concentration en nitrite de sodium dix fois supérieure à celle du sel sodique du 2-nitro 1-butanol, le rendement en 2-nitro 1-butène passe alors à 84 % (quantité maximale obtenue). Il est raisonnable de penser que l'action catalysante du nitrite correspond au schéma



La vitesse de la réaction 2 augmente rapidement avec le pH. Le nitrite a également une action catalytique de déshydratation sur le sel sodique du 3-nitro 2-butanol : maximum de 2-nitro 2-butène obtenu : 86 %.

Voici quelques bilans-types en pour-cent pour le 2-nitro 1-butanol :

pH.	Cétone + cétoxime.	2-nitro 1-butène.	2-nitro 1-butanol.
2....................	41,5	42	14,5
4....................	0	33	65,5

B. 1-*nitro* 2-*butanol* ([2]). — L'acidification de son sel de sodium donne des résultats nettement différents :

1° pH > 5 : Isomérisation seule, la quantité isomérisée dépendant du pK_N qui est égal à 9,16.

2° pH < 5 : Isomérisation et déshydratation en 1-nitro 1-butène ([3]). Il n'y a ni réaction de Nef ni réaction de scission autooxydation même dans SO_4H_2 5N. De plus, le nitrite est sans effet sur la formation de nitrobutène, car il donne l'acide nitrolique correspondant qui est stable.

C. 2-*méthyl* 3-*nitro* 2-*butanol et* 2-*méthyl* 1-*nitro* 2-*butanol* ([5]). — Nous n'avons pas pu étudier l'acidification de leurs sels sodiques car tous deux se décomposent lorsqu'on les met en milieu alcalin et donnent les produits les formant :

nitroéthane et acétone;

nitrométhane et méthyléthylcétone respectivement.

Il est à remarquer que les sels de sodium des nitrobutanols à fonction alcool primaire ou secondaire sont plus stables que les sels de nitrobutanols à fonction alcool tertiaire.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) SOUCHAY et ARMAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 460.
([2]) Préparés selon VANDERBILT et HASS, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, p. 34.
([3]) Préparés selon BUCKLEY et SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1471.
([4]) SEAGERS et ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 947.
([5]) Préparés selon LAMBERT et LOWE, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1517.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Production d'hydrogène moléculaire dans un état de vibration élevé par recombinaison homogène de l'hydrogène atomique.* Note de MM. **Jacques Villermaux** et **René Gibert**, présentée par M. Georges Champetier.

Sous des pressions totales comprises entre 30 et 300 mm Hg, aux faibles taux de dissociation, le produit de la recombinaison triparticulaire de l'hydrogène atomique est une molécule d'hydrogène excitée renfermant sous forme d'énergie de vibration la plus grande partie de l'énergie de recombinaison. Une limite supérieure de la probabilité de désactivation homogène et la probabilité de désactivation hétérogène sont indiquées.

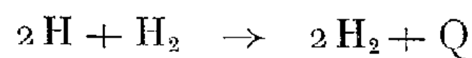
Des travaux théoriques récents conduisent à penser que les produits d'une réaction homogène exothermique en phase gazeuse apparaissent dans un état énergétique excité présentant des écarts importants par rapport à la distribution d'équilibre [(1), (2), (3), (4)]. A la lumière de ces considérations théoriques, appuyées sur des travaux expérimentaux malheureusement plus rares, l'existence d'espèces vibratoires excitées très stables apparaît de plus en plus nettement [(4), (5), (6), (7), (8)].

Ayant entrepris une étude de la recombinaison de l'hydrogène atomique sous forte pression, aux faibles taux de dissociation, nous avons déterminé la vitesse d'apparition de la chaleur par une méthode « d'analyse thermocinétique » (travail en cours de publication) qui renseigne sur la transformation de l'énergie de recombinaison en chaleur. Les résultats semblent indiquer que le produit de la recombinaison triparticulaire est une molécule d'hydrogène excitée renfermant sous forme d'énergie de vibration la majeure partie de l'énergie de recombinaison.

L'hydrogène atomique est obtenu par la réaction classique de photosensibilisation par le mercure (méthode de Cario et Franck) en irradiant le mélange hydrogène-vapeur de mercure contenu dans un réacteur cylindrique en silice par une lampe de forte puissance émettant essentiellement la raie de résonance $\lambda = 2\,537$ Å du mercure. Après extinction de la lampe, la courbe de refroidissement du gaz est enregistrée au moyen d'un micromanomètre électronique de faible constante de temps (12). Les résultats sont traités par un ordinateur I. B. M. 650 qui fournit directement les paramètres cinétiques de la réaction. Une centaine d'expériences ont ainsi été dépouillées, portant sur l'hydrogène pur ou des mélanges hydrogène-hélium (1 %, 4 %, et 10 % de H_2), à des pressions comprises entre 30 et 300 mm Hg, en présence de vapeur de mercure sous des tensions de vapeur correspondant à des températures comprises entre 0 et 25°C. La température du réacteur a été maintenue voisine de 25°C.

Une étude spectrographique a permis d'éliminer tout mécanisme faisant intervenir le mercure ou son hydrure. Les résultats expérimentaux sont

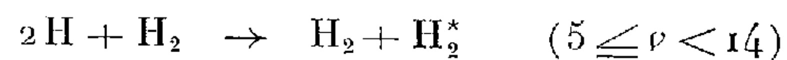
incompatibles avec l'hypothèse classique qui admet la libération immédiate de l'énergie de recombinaison sous forme de chaleur :



$$2H + H_2 \rightarrow 2H_2 + Q$$

Pour rendre compte de ces résultats, nous avons été amenés à proposer un mécanisme dont voici les caractéristiques qualitatives essentielles

La recombinaison a lieu en triple choc avec la vitesse admise jusqu'ici :



$$2H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^* \qquad (5 \leqq v < 14)$$

Mais il se forme une molécule H_2^* excitée portant en moyenne plus de la moitié de l'énergie de recombinaison (5 à 14 quanta) sur ses niveaux de vibration, alors que son énergie de translation correspond sensiblement à la température du thermostat. Cette excitation peut être échangée par collisions inélastiques avec d'autres molécules d'hydrogène, mais sa transformation en énergie de translation ou de rotation est très lente. Globalement, il semble que la perte totale de l'excitation nécessite plus de 5.10^7 chocs. Les molécules excitées diffusent rapidement vers la paroi où elles peuvent se désactiver avec un rendement de choc moyen $\gamma = 5,3.10^{-4}$. En régime stationnaire, la proportion d'hydrogène excité par rapport aux atomes libres croît avec la vitesse de production des atomes et la pression totale. A basse pression, il semble donc que les atomes sont en majorité, ainsi que l'admettent tous les auteurs. Par contre, sous forte pression, l'énergie pourrait être transportée essentiellement par des molécules excitées, ce qui permettrait d'expliquer certains résultats anciens, considérés jusqu'à présent comme aberrants, et faisant état de « formes actives de l'hydrogène » [(9), (10), (11)].

Note ajoutée après rédaction : L'existence possible, dans l'hydrogène actif de Wood, de molécules excitées en vibration ($v \geqq 6$) dans l'état électronique fondamental, vient d'être signalée par J. C. POLANYI et C. M. SADOWSKI (*J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2239).

(1) J. C. POLANYI, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1338.
(2) B. WIDOM, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 2050.
(3) F. T. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1352.
(4) B. H. MAHAN, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 362.
(5) R. N. SCHWARTZ et K. F. HERZFELD, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 767.
(6) S. W. BENSON et TAKAYUKI FUENO, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1597.
(7) E. BAUER et F. W. CUMMINGS, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 618.
(8) F. PATAT et E. BARTHOLOMÉ, *Z. Phys. Chem.*, B, 32, 1936, p. 396.
(9) F. J. HAVLIČEK, *Helv. Phys. Acta*, 6, 1933, p. 165.
(10) A. C. GRUBB et A. B. VAN CLEAVE, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 139.
(11) G. L. WENDT et R. S. LANDAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 930; 44, 1922, p. 510.
(12) J. VILLERMAUX et R. GIBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 543.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage d'alcaloïdes basée sur la fluorescence des combinaisons de type « colorant acide-base azotée ».* Note (*) de M. **Paul Laugel**, transmise par M. René Fabre.

Les composés organiques basiques en général, les alcaloïdes et ammoniums quaternaires en particulier, sont susceptibles d'être dosés grâce à la fluorescence de leur combinaison avec certains colorants dihydroxyfluoranniques acides.

Les bases azotées peuvent former avec des colorants acides des combinaisons colorées, insolubles en milieu aqueux et solubles dans les solvants organiques. Les combinaisons obtenues obéissent à la loi Beer-Lambert dans certaines limites de concentration, elles permettent ainsi un dosage photocolorimétrique de la base organique azotée. Sur le principe initial établi par Prudhomme ([3]), de nombreuses applications ont été effectuées [*voir* bibliographie de l'article de Pfeiffer et Hasselmann ([2])].

Parmi la gamme des colorants utilisables composés (dihydroxyfluoranniques, acides sulfoniques, phtaléines, etc) les dérivés de la fluorescéine possèdent l'intérêt de communiquer aux combinaisons envisagées une certaine fluorescence. En solution chloroformique, ces colorants se trouvent sous leur forme olidique peu fluorescente. Dans les complexes obtenus directement dans le chloroforme ils recouvrent la forme quinonique responsable d'une fluorescence très intense.

Le spectre de fluorescence de la combinaison éosine-quinine en solution chloroformique constitue un exemple typique du rôle prépondérant que joue la fluorescence propre de l'éosine.

Pour un même colorant, la fluorescence de la combinaison varie avec la nature de la base, sans que pour l'instant il soit possible d'établir une relation avec celle-ci.

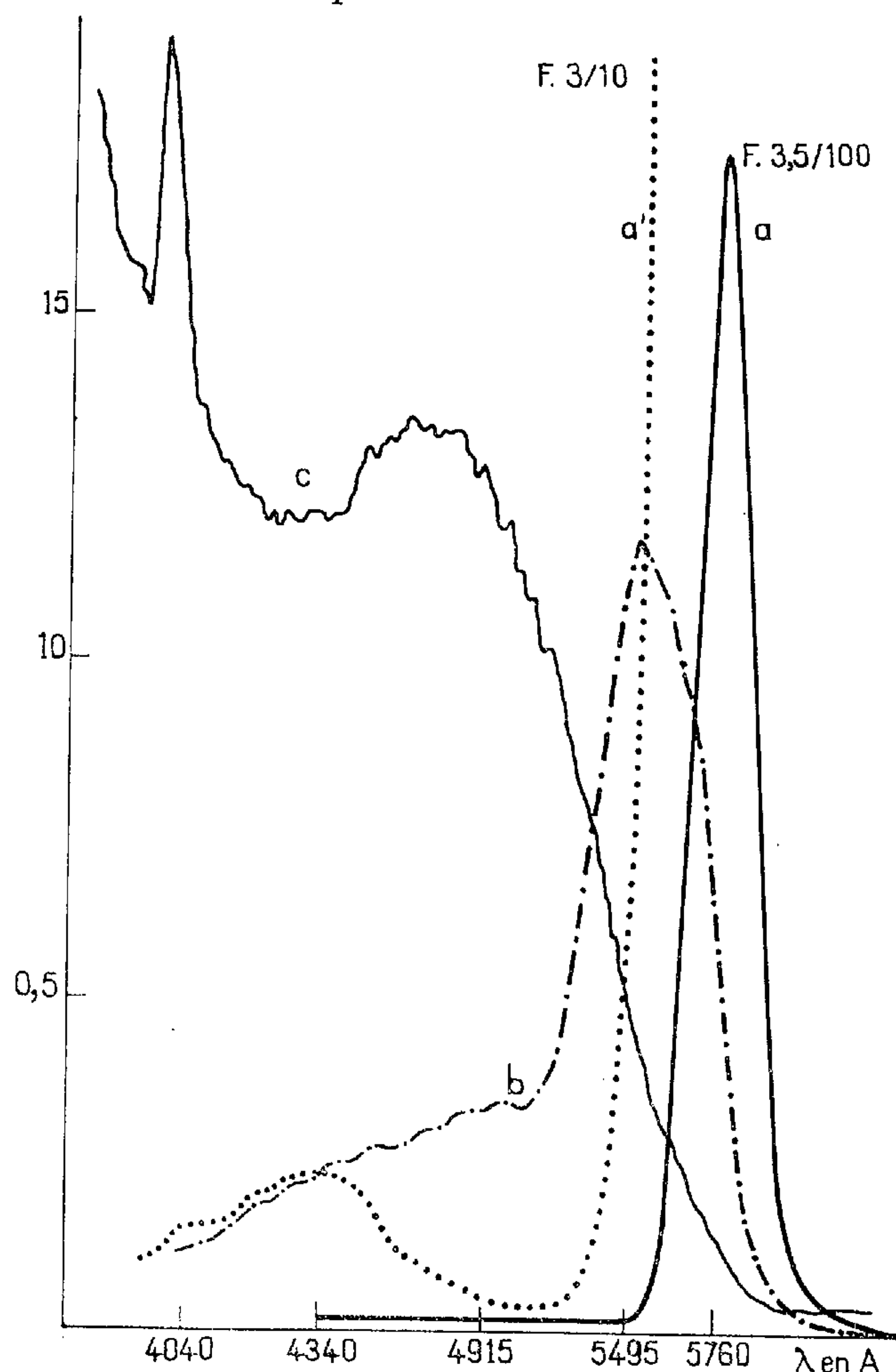
La réaction est quantitative, puisque la méthode des variations continues (Job), effectuée en fonction de la fluorescence donne des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus par la méthode photocolorimétrique, [Hasselmann ([1])] : le rapport des constituants de la combinaison est fixe et simple :

Exemples :

$$\frac{\text{Eosine}}{\text{Alcaloïde}} = \frac{1}{1} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2}, \qquad \frac{\text{Eosine}}{\text{Ammonium quaternaire}} = \frac{1}{2}.$$

Il est donc possible de réaliser une relation directe entre la concentration de la combinaison et l'intensité de la fluorescence. Ceci a été vérifié particulièrement avec la combinaison éosine-atropine : pour des quantités d'alcaloïde de l'ordre de 10 à 60 µg par exemple, la fluorescence du complexe est en relation directe avec la quantité de base engagée dans la combinaison. La réaction se fait en solution chloroformique. L'alcaloïde, en solution aqueuse, est déplacé de ses sels et extrait par le chloroforme. Cette solution

est additionnée de colorant acide, également en solution chloroformique. L'intensité de la fluorescence est déterminée à une longueur d'onde correspondant à celle du colorant (550 mμ pour l'éosine), puis la valeur obtenue est reportée sur une gamme-étalon de l'alcaloïde, effectuée dans des conditions strictement identiques.



Spectres de fluorescence en solution chloroformique équimoléculaire (M/2 000) de l'éosine acide (courbe *b*), de la quinine (courbe *c*), de l'éosine-quinine (courbes *a* et *a'*). Ils ont été effectués au spectrophotomètre enregistreur automatique Leres, adapté à la mesure de la fluorescence. L'intensité de la fluorescence, placée en ordonnée, est exprimée en unités arbitraires.

Les courbes (*a'*), (*b*) et (*c*) correspondent à une ouverture de fente de F = 3/10. La courbe (*a*) correspond à une ouverture de fente plus réduite (F = 3,5/100), étant donné la forte fluorescence du complexe en cause.

La méthode suivie est en tout point comparable à celle qui a été déjà utilisée en photocolorimétrie par Pfeiffer et Hasselmann [2]. Elle a l'avantage de pouvoir négliger les conditions particulières à l'extraction du complexe tel que le pH, l'action inhibitrice de certains ions, la force ionique.

Parmi les divers alcaloïdes qui ont pu être dosés par ce moyen, l'atropine peut servir d'exemple-type. Cet alcaloïde entre dans la composition de nombreuses formes pharmaceutiques : collyres, granules, pommades mydriatiques. Le procédé consiste à déplacer la base de ses sels en présence de l'excipient et des autres substances chimiques non basiques présentes, et à extraire la base par du chloroforme au sein duquel s'effectuera le dosage par addition d'éosine acide. La précision des mesures effectuées varie entre 1 et 4 %.

La technique basée sur la combinaison directe de l'alcaloïde et du colorant dans le chloroforme ne confère aucune spécificité à ce dosage, qu'il soit spectrophotométrique ou fluorimétrique. Seule une étude approfondie des équilibres d'extraction des divers complexes est susceptible de mettre en évidence les facteurs physicochimiques, capables de réaliser certaines séparations spécifiques.

Cette méthode fluorimétrique est susceptible d'être étendue au dosage des ammoniums quaternaires, dont les combinaisons avec l'éosine, déjà utilisées en spectrophotométrie, se sont également révélées fluorescentes.

(1) M. Hasselmann, *Ann. Pharm. franç.*, 16, 1958, p. 195.
(2) C. Pfeiffer et M. Hasselmann, *Chim. Anal.*, 7, 1961, p. 321.
(3) R. O. Prudhomme, *J. Pharm. Chim.*, 1, 1940, p. 8.

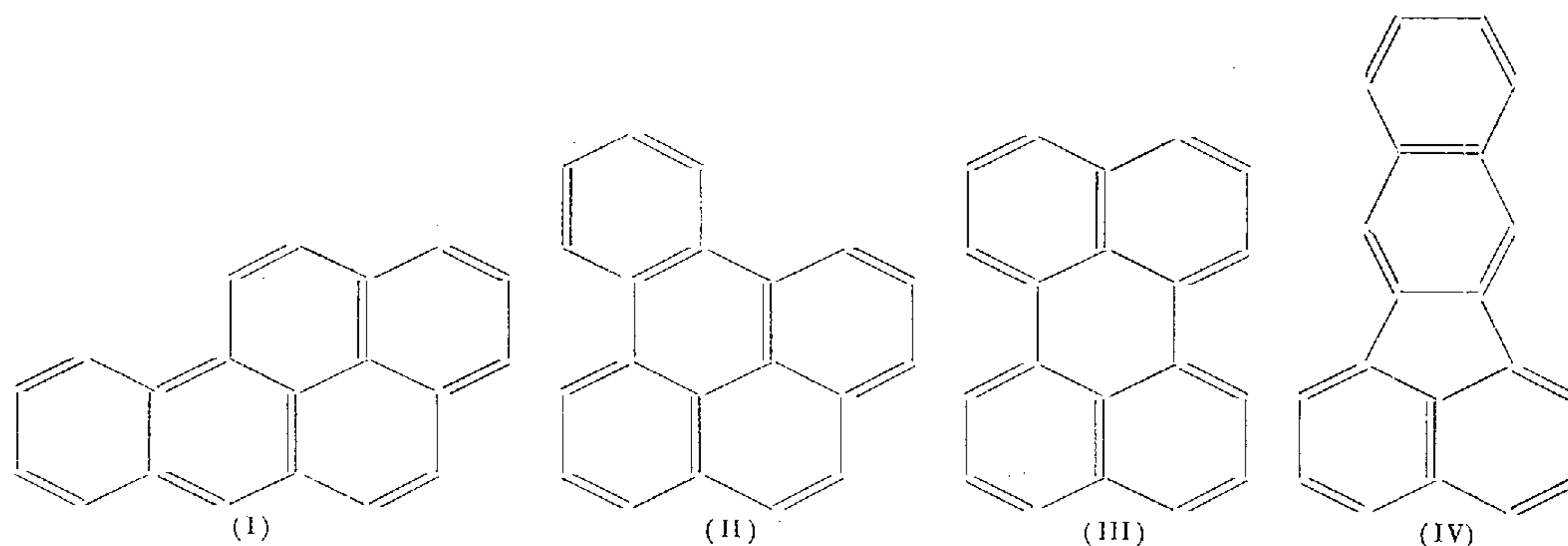
(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination de la teneur en benzo-3.4 pyrène et benzo-8.9 fluoranthène des goudrons contenus dans les poussières atmosphériques.* Note (*) de Mme **Marguerite Héros** et M. **Lucien Amy** ([1]), présentée par M. Henri Moureu.

Les poussières en suspension dans l'atmosphère des grandes villes et des centres industriels renferment des goudrons de composition fort complexe, dont certains constituants sont cancérigènes. Le benzo-3.4 pyrène (I) est considéré comme l'un des plus caractéristiques à ce point de vue.

L'une des méthodes le plus généralement utilisée pour doser ce composé consiste en une séparation préalable suivie d'un dosage par fluorescence.

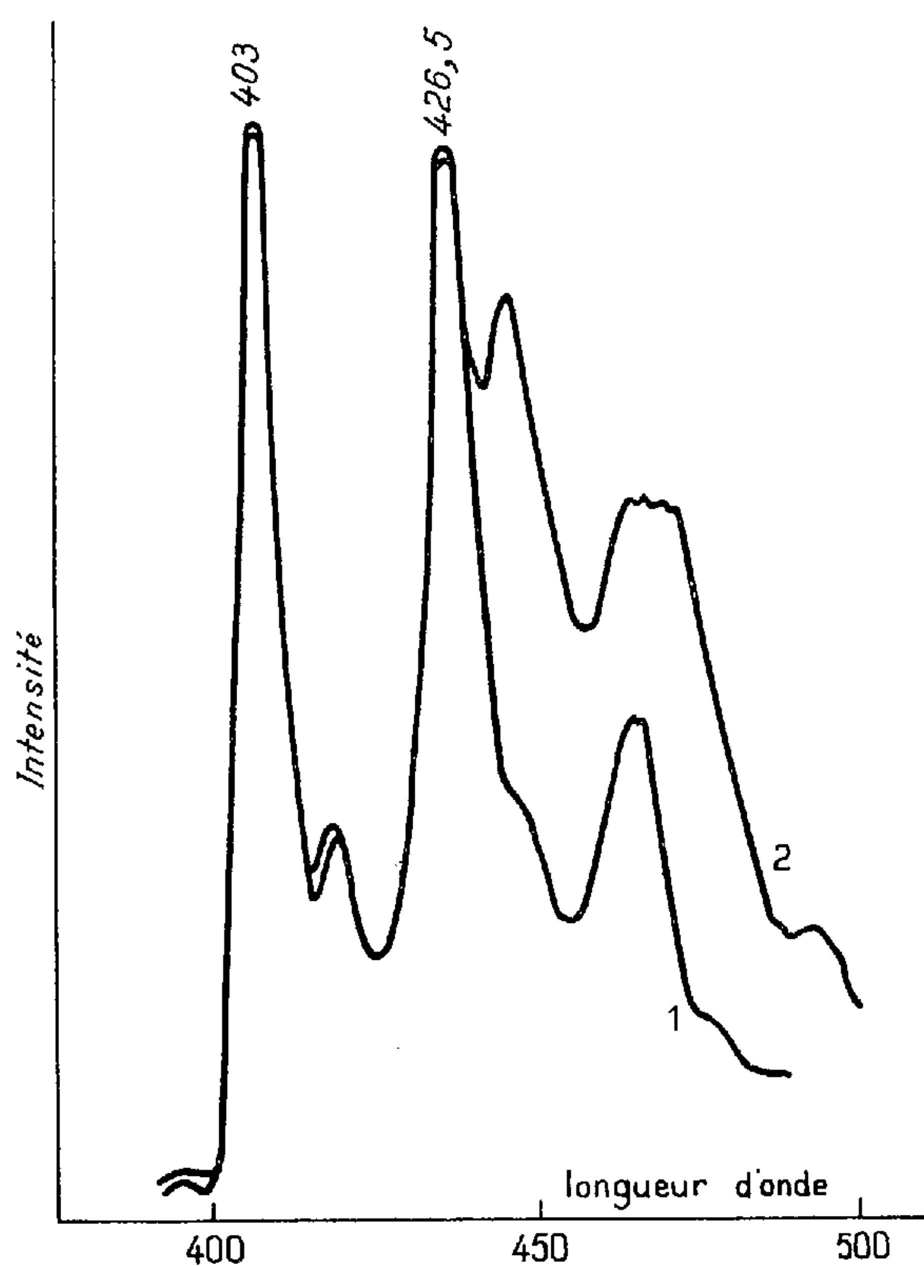
En ce qui concerne la séparation, la chromatographie d'adsorption sur colonne entraîne des pertes notables; en outre, la séparation reste incomplète : en effet, Sawicki ([2]) a trouvé dans la zone renfermant le composé (I), du benzo-1.2 pyrène (II), du pérylène (III) et un hydrocarbure, le benzo-8.9 fluoranthène (IV), que Kotin et Falk avaient déjà identifié ([4]), dans les poussières atmosphériques et que Moureu, Chovin et Rivoal avaient préparé pour la première fois en 1946 ([3]).



La chromatographie de partage sur papier suivant la technique de E. Maly et de ses collaborateurs ([5]) ne comporte que des pertes négligeables mais ne permet pas davantage de séparer les quatre hydrocarbures précédents.

En ce qui concerne le dosage proprement dit, ces carbures étant tous les quatre fluorescents, la mesure de l'intensité totale de fluorescence ne donne qu'une évaluation globale. L'emploi des spectres de fluorescence permet en revanche de doser séparément (II), (III) et l'ensemble des carbures (I) et (IV) : les bandes de fluorescence du benzo-3.4 pyrène et du benzo-8.9 fluoranthène sont en effet trop voisines pour qu'une individualisation soit possible, leurs maximums étant respectivement à 404 et 427 nm pour le premier et à 403 et 426,5 nm pour le second.

Ce résultat est encore insuffisant. S'il est bien connu depuis longtemps que le benzo-3.4 pyrène est un carbure cancérigène très actif, Lacassagne et ses collaborateurs [6] viennent de ranger le benzo-8.9 fluoranthène dans la catégorie des carbures assez puissants; de plus, le rapport des activités de deux composés cancérigènes n'est pas bien défini car il est susceptible de varier avec la technique expérimentale et les animaux en expérience. Pour ces raisons, il est souhaitable de connaître les teneurs respectives de chacun des deux hydrocarbures (I) et (IV).



Spectres de fluorescence.

1. Benzo-8.9 fluoranthène à la concentration de 0,2 mg/l.
2. Mélange de ce carbure à la même concentration et de quantités égales de benzo-3.4 pyrène, de benzo-1.2 pyrène et de pérylène et en présence de brome.

Au cours de différentes tentatives pour séparer ces deux composés nous avons constaté de légères différences dans leur comportement chimique, le carbure (I) étant plus réactif que (IV), notamment vis-à-vis des réactifs oxydants. Finalement, en présence de brome et dans des conditions expérimentales bien déterminées, les observations suivantes ont pu être faites :

1° La fluorescence du benzo-3.4 pyrène disparaît complètement.

2° Celle du benzo-8.9 fluoranthène n'est pas modifiée.

3° Dans les mélanges de (I) et (IV) la fluorescence du premier est supprimée et celle du deuxième n'est pas modifiée.

4° Dans les mélanges des hydrocarbures (I), (II), (III) et (IV), la fluorescence du premier est supprimée et celle du dernier n'est pas modifiée.

Les courbes de la figure 1 illustrent ces résultats. Elles montrent que la présence des carbures (I), (II) et (III) ne modifie pas l'intensité des bandes 403 et 426,5 nm caractéristiques du benzo-8.9 fluoranthène (IV), à condition d'ajouter du brome. Cette technique permet donc de doser ce dernier carbure en présence des trois autres. On peut également obtenir, mais avec une précision un peu moindre, la teneur en benzo-3.4 pyrène en soustrayant des valeurs obtenues sans addition de brome, la valeur correspondant au carbure (IV), compte tenu des intensités relatives des bandes de fluorescence utilisées.

Hydrocarbures (mg/l).					
Utilisés.				Dosés.	
I.	II.	III.	IV.	I.	IV.
0,2	0,2	0,2	0,2	0,17	0,2
0,1	0,2	0,2	0,2	0,13	0,2
0,2	0,2	0,2	0,1	0,22	0,1
0,3	0,2	0,2	0,1	0,32	0,1
0,4	0,2	0,2	0,1	0,41	0,1

Le tableau ci-dessus montre quelques résultats obtenus par cette méthode. On voit qu'ils sont satisfaisants en ce qui concerne le carbure (IV) et acceptables pour le carbure (I) lorsque sa teneur n'est pas trop faible.

Nous nous proposons d'étendre la méthode aux milieux biologiques, aux boues marines, aux terres végétales, aux noirs de carbone, etc., où la présence du carbure (I) a déjà été signalée [(7), (8), (9)] en y recherchant systématiquement le carbure (IV) et, le cas échéant, en l'y dosant.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) Avec la collaboration technique de M. A. Le Guénec.

(2) E. Sawicki, W. Elbert, T. W. Stanley, T. R. Hauser et F. T. Fox, *Int. J. Air Pollution*, 2, 1960, p. 273.

(3) H. Moureu, P. Chovin et G. Rivoal, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 951.

(4) P. Kotin et H. L. Falk, *Cancer Research*, 12, 1959, p. 147.

(5) E. Maly, *Pracovni lékarstvi*, 12, 1960, p. 347.

(6) A. Lacassagne, N. P. Buu Hoï et F. Zajdela (Communication orale avec l'autorisation des auteurs).

(7) L. Mallet et Mme M. Héros, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 943.

(8) L. Mallet et Mme M. Héros, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 958.

(9) C. Lalou, L. Mallet et Mme M. Héros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 145.

(*Laboratoire Municipal de Paris*, 39 *bis*, *rue de Dantzig*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la volatilité du carbure et du nitrure de plutonium.* Note (*) de MM. **François Anselin** et **Roger Pascard**, présentée par M. Francis Perrin.

On envisage actuellement l'utilisation des carbures mixtes d'uranium et de plutonium en tant qu'éléments combustibles de réacteurs à neutrons rapides. Cette application peut être étendue à d'autres combinaisons semi-métalliques, telles que les nitrures et les carbonitrures. Le but de la présente Note est d'attirer l'attention sur un inconvénient spécifique de ces combustibles résultant de la volatilité, à la température d'utilisation dans le réacteur, du carbure et du nitrure de plutonium.

Les carbure, nitrure et carbonitrure d'uranium et de plutonium sont des composés semi-métalliques isomorphes, de maille voisine, caractérisés par une structure C. F. C., type NaCl, dans laquelle les sites métalliques peuvent être occupés par de l'uranium et du plutonium et les sites métalloïdiques par du carbone et de l'azote, en toute proportion.

Nous avons préparé les carbures et nitrures d'uranium et de plutonium par réaction directe des poudres métalliques avec le graphite et l'azote respectivement. Les carbonitrures sont obtenus par diffusion en phase solide des carbures et des nitrures. Dans tous les cas, on obtient des solutions solides homogènes à une température au plus égale à 1400°C. Ces divers composés sont ensuite amenés sous leur forme définitive d'utilisation par frittage naturel, sous vide, à une température variant de 1400 à 1600°C, lorsqu'on passe des carbures [1] aux nitrures. Ils se présentent alors sous forme de pastilles d'environ 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, de densité voisine de la densité théorique. L'examen micrographique et par rayons X permet de contrôler qu'ils sont constitués d'une seule phase.

Il est évidemment essentiel de s'assurer que ces composés sont stables thermiquement jusqu'à leur température de fusion, de l'ordre de 2 500°C, ou au moins jusqu'à 2 000°C, température probable au cœur du combustible dans le réacteur. On a donc soumis diverses pastilles à des recuits sous vide de 5.10^{-5} mm Hg, à des températures élevées, soit dans les fours de frittage eux-mêmes, soit dans un microfour à haute fréquence, représenté sur la figure 1, qui permet de recueillir les produits d'évaporation sur la boucle secondaire refroidie par eau.

Dans tous les cas, on observe une volatilisation sélective de carbure ou de nitrure de plutonium, sensible dès 1600°C. A 1800°C, cette volatilisation devient très importante. La figure 2 représente une pastille de (U.Pu) N à 60 % de PuN et le dépôt recueilli sur la spire après une évaporation de 45 mn à 1800°C. Les mêmes composés à base d'uranium ne donnent lieu qu'à des évaporations insignifiantes à la même température. Le tableau suivant résume l'essentiel des résultats expérimentaux :

Nature de l'échantillon.	Température et temps de chauffage.		Perte de poids en % du plutonium d'origine.	Nature du condensat.	Teneur en uranium du condensat.
(U.Pu) C 30 % Pu	1750°C	18 h	22	Pu + PuC + Pu_2C_3	–
PuN.....................	1700	30 mn	58	Pu(15 %) + PuN	–
(U.Pu) N 60 % Pu	1800	45 mn	69	Pu(40 %) + PuN	300.10^{-6}
(U.Pu) $C_{0,5}N_{0,5}$ 30 % Pu ...	1900	1 h	41	Pu_3C_2 (ζ) + PuC	–

On s'est surtout attaché à vérifier que le condensat était exclusivement à base de plutonium, par grillage à l'air et caractérisation de PuO_2 pur par son paramètre cristallin, ou mieux, par analyse chimique lorsque l'importance du dépôt le permettait. La teneur en plutonium libre est déduite de l'augmentation de poids après grillage. Dans le cas de (U.Pu) CN, l'analyse du dépôt au microkjeldahl montre qu'il ne contient pas d'azote.

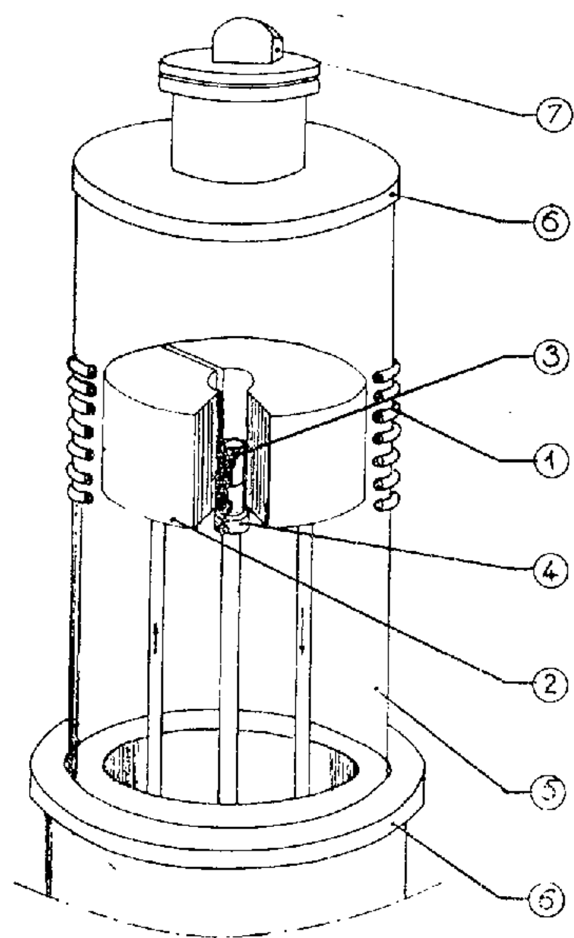




Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Four H. F. d'évaporation sous vide. Éch. 1/4. 1, spire primaire; 2, monospire secondaire refroidie par eau; 3, échantillon; 4, porte-échantillon; 5, enceinte pyrex; 6, brides métalliques; 7, visée pyrométrique.

Fig. 2. — Pastille de (U.Pu) N 60 % Pu, reposant sur une pastille de UN, après évaporation. *A droite*, dépôt recueilli sur la monospire. (G × 2 environ.)

Les résultats obtenus avec les carbures mixtes d'uranium et de plutonium sont peu reproductibles. La volatilité est en effet considérablement abaissée par la présence de faibles quantités de carbure supérieur $(U.Pu)_2C_3$. Sur la figure 3, on peut comparer l'aspect micrographique après évaporation de deux carbures mixtes de même teneur initiale en plutonium (30 %). L'évaporation est importante dans le cas du composé monophasé (22 %) et quasi nulle pour le composé diphasé. Dans aucun cas, on n'observe la formation de métal libre.

Les produits d'évaporation eux-mêmes sont de nature variable. Au hasard des recombinaisons sur la spire refroidie, on peut observer la formation de carbures divers (Pu_3C_2, PuC, Pu_2C_3) à côté de plutonium libre.

Dans le cas des nitrure et carbonitrure, on note, outre l'évaporation, la formation de métal libre aux joints de grains (*fig.* 3). Le métal est de l'uranium à peu près pur; en effet, après hydrogénation, les rayons X indiquent la présence de UH_3 à côté de la phase type NaCl. Comme on pouvait s'y attendre, la formation d'uranium est surtout marquée vers la surface et la quantité globale formée est plus importante pour le nitrure mixte et tout à fait comparable à celle qu'on observe, dans les mêmes conditions, pour UN pur — elle-même en accord avec l'énergie libre de formation de UN citée par Kubaschewski et Evans ([2]) —. Notons enfin que les résultats obtenus avec le carbonitrure semblent indiquer une volatilité de PuC supérieure à celle de PuN.

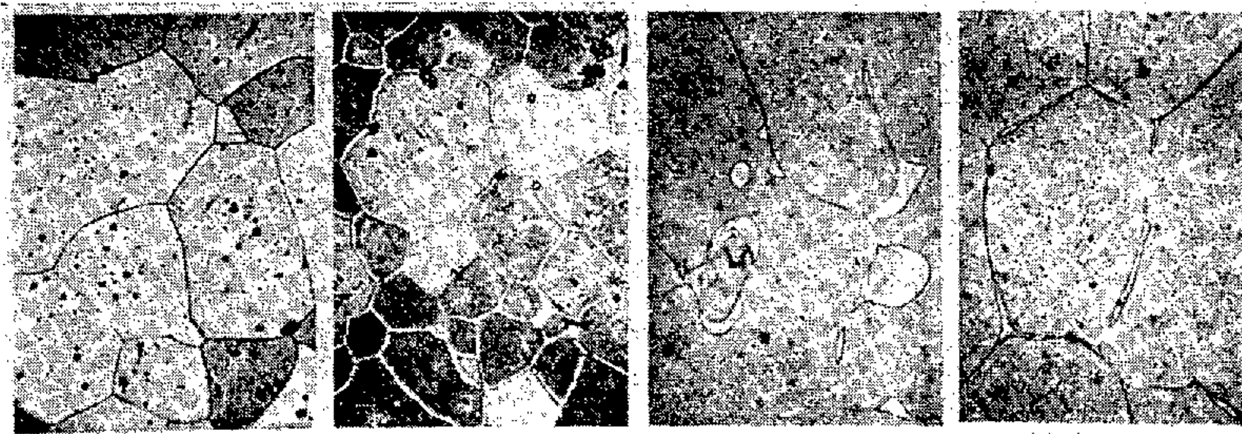


Fig. 3.

Fig. 3. — Aspect micrographique de pastilles après évaporation. *De gauche à droite ;* (U, Pu) C, 30 % PuC, type monophasé (G × 250); (U.Pu)C, 30 % PuC diphasé. La phase réticulée est $(U.Pu)_2C_3$. Traces d'UC_2(G × 125); (U.Pu)N, 60 % PuN (G × 250); $(U.Pu)C_{0,5}N_{0,5}$, 30 % PuCN (G × 250). Pour les deux derniers, formation d'uranium aux joints de grains. Les teneurs indiquées sont les teneurs d'origine.

Il reste à déterminer si les nitrures et carbures de plutonium ont une tension de vapeur propre, la vapeur étant fortement dissociée, ou s'ils se décomposent en leurs éléments, lesquels sont ensuite volatilisés. Dans le premier cas, il faut admettre pour ces composés un type de liaison, et dans le second une chaleur de formation assez différents de leurs homologues à base d'uranium. Quoi qu'il en soit, la volatilisation du plutonium entraîne une limitation de la température d'utilisation des combustibles nucléaires de ce type, sous peine de migration du plutonium. De plus, il en résulte une difficulté sérieuse pour le frittage, lequel est généralement effectué sous vide.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

([1]) R. Pascard, *Proc. Intern. Plansee Seminar*, 1961, P/35 (sous presse); *Compte rendu d'essai C. E. A.*, n° 235, novembre 1961.

([2]) O. Kubaschewski et E. L. Evans, *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, 1956, p. 337.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sélénioborures, les sulfophosphures et les séléniophosphures isomorphes du sulfoborure* CuBS. Note (*) de MM. **Jacques Kamsu Kom**, **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit, dans une Note précédente ([1]), les sulfoborures de cuivre CuBS et d'argent AgBS. Rappelons que CuBS existe sous deux formes cristallines; l'une, cubique, est stable jusque vers 1150°C; l'autre, quadratique, apparaît réversiblement à température supérieure. AgBS ne possède qu'une seule forme cristalline, quadratique, identique à la précédente, jusqu'à 1250°, température maximale de nos essais.

Depuis ce premier travail; nous avons isolé les dérivés séléniés de même formule générale, CuBSe et AgBSe. Puis nous avons essayé d'obtenir les composés semblables dans lesquels le phosphore remplacerait le bore. Nous avons pour cela préparé une série de produits de compositions diverses et avons déterminé les phases formées par examen des diagrammes de Debye et Scherrer. Nous avons identifié les combinaisons CuPS et CuPSe, et une série de composés phosphorés plus riches en soufre ou en sélénium que les précédents et que nous décrirons prochainement.

Un grand nombre de sulfophosphures ([2]) ont été décrits autrefois, sans preuve certaine de leur identité ou de leur composition. Le seul travail récent ([3]) ne constitue qu'une étude fragmentaire et concerne un composé décrit sous la formule Cu_3PS_4 sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Signalons qu'il existe un sulfoarséniure de cuivre CuAsS, la lautite ([4]), de même formule générale que les composés que nous décrivons ici, mais dont la structure est différente (c'est une surstructure orthorhombique du type blende).

Les composés décrits dans cette Note n'ont pas, à notre connaissance, été signalés auparavant.

Préparation. — Tous ces composés sont obtenus par union directe des éléments dans des tubes de silice scellés sous vide, ainsi que nous l'avons déjà décrit à propos de CuBS ([1]). Mais tandis que CuBS et AgBS peuvent être préparés dès 800°C, il est nécessaire d'opérer différemment pour les autres dérivés. Un premier chauffage de 2 à 3 jours à 800°C, qui assure la fixation du soufre, doit être suivi d'un traitement de 3 à 4 h à 1200°C pour obtenir une combinaison complète et homogène.

Propriétés physicochimiques. — Tandis que le sulfoborure de cuivre CuBS se présente toujours sous une forme remarquablement cristallisée, CuBSe et AgBSe ont l'aspect d'amas noirs à cristallisation confuse. Le sulfophosphure de cuivre CuPS et le séléniophosphure de cuivre CuPSe sont obtenus sous forme de masses noires. Par pulvérisation le premier donne une poudre brune, et le second une poudre noire.

Le sulfophosphure et le séléniophosphure d'argent AgPS et AgPSe forment des masses vitreuses noires à cassure conchoïdale, et sont amorphes aux rayons X. Nous avons essayé sans succès de faire cristalliser ces verres par des cuissons de 8 jours à 800°C. Nous ne pouvons donc affirmer leur individualité chimique.

Tous ces composés possèdent une grande inertie vis-à-vis des acides minéraux. L'eau régale les attaque de façon extrêmement lente à froid; l'acide nitrique concentré les détruit par ébullition prolongée. CuPSe est le seul à être attaqué également par l'acide sulfurique concentré à l'ébullition. Les lessives alcalines concentrées et chaudes n'ont pas d'action.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

Pourcentages obtenus.

CuBSe...........	Cu : 41,60	B : 6,92	Se : 51,10
AgBSe...........	Ag : 54,25	B : 5,31	Se : 39,47
CuPS............	Cu : 50,17	P : 24,64	S : 25,33
CuPSe...........	Cu : 36,59	P : 18,01	Se : 45,30

Pourcentages théoriques.

CuBSe...........	Cu : 41,44	B : 7,06	Se : 51,50
AgBSe...........	Ag : 54,57	B : 5,49	Se : 39,94
CuPS............	Cu : 50,20	P : 24,47	S : 25,33
CuPSe...........	Cu : 36,63	P : 17,86	Se : 45,51

Ces composés se dissocient facilement par chauffage sous vide. A l'exception des deux composés vitreux, ils ne fondent pas au-dessous de 1200°C en tube scellé. Au-dessus de cette température le tube de silice est attaqué.

Tous ces corps possèdent des diagrammes de rayons X de même type qui s'interprètent dans le système cubique. Ils ont la même structure cristalline que la forme stable à basse température de CuBS et constituent donc une famille cristallographique homogène. Nous rassemblons dans le tableau suivant les résultats de l'examen cristallographique ainsi que les masses spécifiques calculées (avec 24 mol par maille) et les densités mesurées. Nous y joindrons nos précédents résultats concernant la variété cubique du sulfoborure de cuivre :

	Examen cristallographique (Å).	Masse spécifique (g/cm³).	Densité expérimentale.
CuBS..................	$a = 9,82$	4,48	4,37
CuBSe..................	$a = 10,22$	5,72	5,70
AgBSe..................	$a = 10,88$	6,11	5,91
CuPS..................	$a = 9,70$	5,54	5,30
CuPSe..................	$a = 10,15$	6,61	6,40
AgPS..................	Verre	–	–
AgPSe..................	»	–	–

Nous décrirons ultérieurement les propriétés électriques de ces composés.

(*) Séance du 9 juillet 1962.
(1) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 299.
(2) L. FERRAND, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 17, 1899, p. 388.
(3) FERRARI et CAVALCA, *Gazz. Chem. Ital.*, 78, 1948, p. 283.
(4) R. WEIL et R. HOCART, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 444.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction des vanadates de cuivre par l'hydrogène : cas de l'orthovanadate.* Note de M. **André Morette** et Mlle **Nicole Strupler**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction des vanadates de cuivre par l'hydrogène conduit au composé intermédiaire 3CuO, V_2O_4, puis à un mixte sesquioxyde de vanadium-cuivre. La réductibilité du vanadium pentavalent est grandement influencée par la combinaison du cation cuivrique avec l'anion vanadique.

Nous nous sommes proposé de connaître le comportement, sous l'action de l'hydrogène, d'un vanadate de cuivre défini, c'est-à-dire des vanadates de voie sèche et de voie humide déjà étudiés dans des recherches précédentes [(1), (2)].

L'étude de la réduction a été réalisée en circuit fermé à l'aide d'un volume mesuré d'hydrogène sec et pur à 99,99 %, avec montée de la température par paliers réguliers et absorption continue de l'eau; on pouvait opérer, soit à volume constant, soit à pression constante.

1. Une série d'expériences nous a montré que la réduction de l'orthovanadate trihydraté (III) à volume constant, et par élévation de la température de 100° par quart d'heure toutes les heures, commence à être sensible vers 160°C; dans les mêmes conditions, l'orthovanadate de voie sèche préparé à 695° (I), l'orthovanadate de voie humide déshydraté à 400°C (IV), le pentavanadate cuprisodique dihydraté (V) commencent à subir une réduction, respectivement, vers 300°, vers 160° et vers 200°C; au-delà de 400°, la réduction s'arrête. Le seuil de réduction de l'orthovanadate déshydraté (IV) n'est donc pas sensiblement différent de celui de l'orthovanadate hydraté (III).

L'influence de la finesse du grain est manifeste alors que l'eau d'hydratation n'intervient pratiquement pas, si ce n'est que son élimination doit être amorcée, pour que le départ de l'oxygène puisse débuter. Au cours de l'évolution de la réduction en fonction de la température (*fig.* A), on constate que les vanadates (III), (IV) et (V) sont plus réactifs que le vanadate de voie sèche (I); mais celui-ci conduit directement au stade terminal, presque entièrement à 300°. Les tracés relatifs aux deux vanadates hydratés ne comportent qu'un changement de pente à partir de 200° dû seulement à un accroissement de la vitesse de réduction par élévation de la température; toutefois, le stade terminal est atteint plus lentement dans le cas du pentavanadate cuprisodique (III) que dans les autres cas.

Par contre, la réduction de l'orthovanadate déshydraté (IV) donne lieu à un palier intermédiaire extrêmement net à 200°C.

L'analyse et le spectre X des produits obtenus finalement à 600°C montrent, en accord avec la consommation d'hydrogène, qu'on aboutit à un mixte homogène de cuivre et de sesquioxyde de vanadium ($Cu + V_2O_3$).

D'autre part, nous avons constaté, à partir de l'orthovanadate trihydraté, que la réduction jusqu'au vanadium (III) est encore obtenue à 130°

après un temps très long (10 jours), mais alors le produit final ne fournit qu'un cliché de diffraction extrêmement pauvre en raies.

2. Une deuxième expérimentation a consisté à opérer à basse température, sous la pression fixe de 715 mm, et à mesurer les volumes d'hydrogène consommés à différentes températures maintenues constantes (*fig.* B).

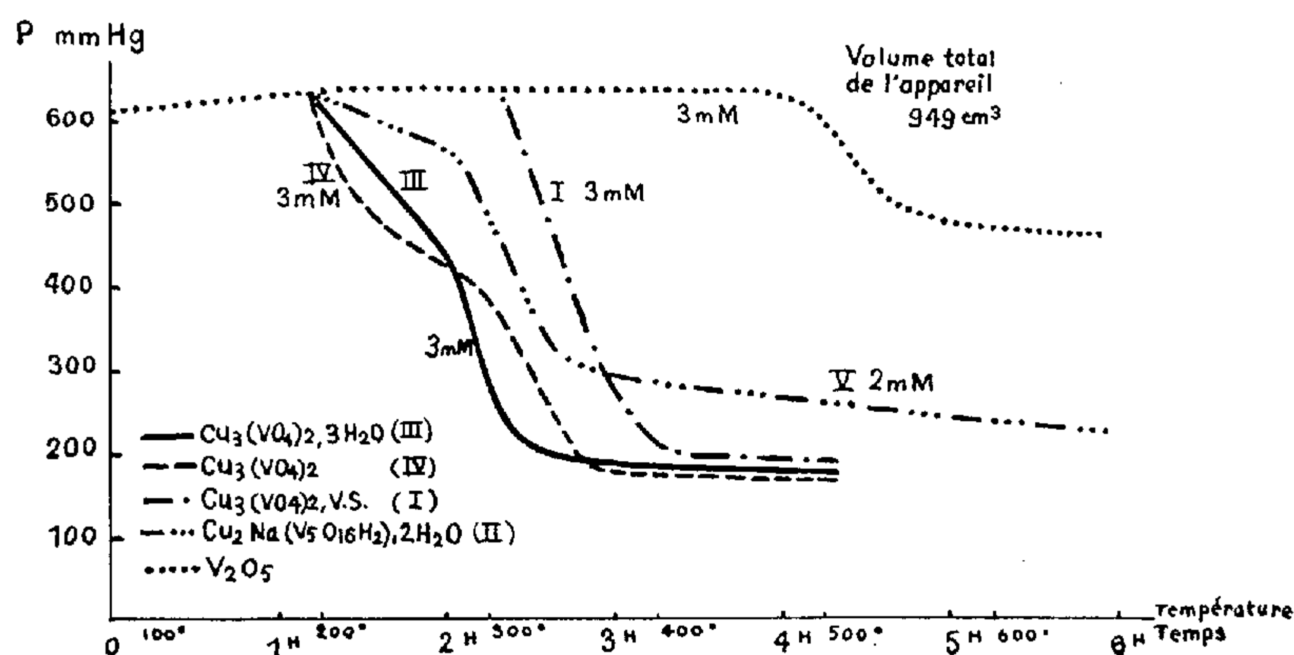


Fig. A.

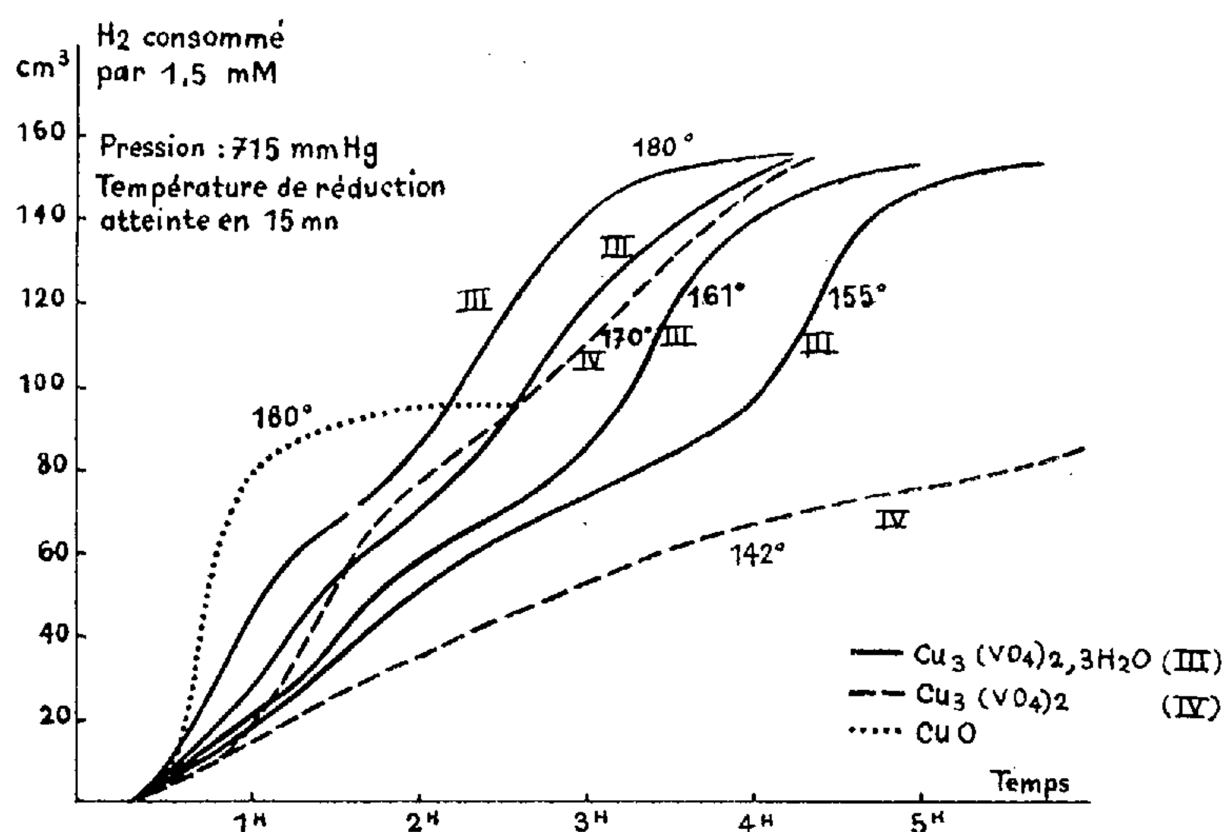


Fig. B.

A 170°C, l'orthovanadate déshydraté (IV) est réduit, en effet, en deux temps, avec une vitesse réactionnelle plus grande dans la première période que dans la seconde; à 142°, le palier est amorcé après un certain temps et la réduction devient très lente.

Quant à l'orthovanadate trihydraté (III), on observe à 180° également un palier de réduction extrêmement net qui s'étale lorsque la température s'abaisse, avec une vitesse réactionnelle plus petite dans la première période que dans la seconde.

3. A 160°, l'anhydride vanadique seul, même après très longtemps, ne subit dans l'hydrogène aucune modification; à cette température l'oxyde de cuivre seul est rapidement et complètement réduit sans apparition de composé intermédiaire, en confirmation de la constatation de Domange ([3]). Par conséquent, bien que le cuivre soit un métal peu réducteur, dans le cas du vanadate cuivrique, le cuivre au fur et à mesure de sa libération s'oxyde aux dépens du vanadium (V), puis l'oxyde formé est réduit à nouveau.

L'étude des spectres X des divers produits de réduction obtenus montre l'apparition à basse température, c'est-à-dire dès 130°, de cuivre métallique à côté d'une structure résiduelle de l'orthovanadate déshydraté (IV); puis à des températures ne dépassant pas 180°, à mesure que la réduction se poursuit, apparaît une structure intermédiaire (α) parfaitement différenciée, identique à celle du produit désoxygéné à l'air (II) déjà signalé antérieurement ([2]) et qui subsiste seule; le volume d'hydrogène consommé, la perte de poids du solide et le dosage du vanadium et du cuivre dans ce produit correspondent aussi à la formule $3\,CuO,\ V_2O_4$. Ensuite les raies du cuivre réapparaissent, puis pour une composition limite assez voisine de celle d'un mélange $V_2O_3 + 3\,Cu$, la structure (α) disparaît sans que celle du métal se réorganise dans les conditions de l'expérience.

Lorsque la réduction est effectuée à des températures dépassant 200°, le stade final est caractérisé, par contre, par un spectre X très net correspondant à une structure mixte de sesquioxyde de vanadium et de cuivre.

4. La réduction par l'hydrogène du vanadate cuivrique comme sa désoxygénation spontanée après fusion conduisent donc à la même phase intermédiaire $3\,CuO,\ V_2O_4$; la vitesse de réduction, plus grande au cours du passage du vanadium (IV) au vanadium (III) que dans le premier temps de la réaction, est en faveur d'une sensibilité du vanadium (IV) récemment apparu plus grande que celle du vanadium (V) initial, puisque les chaleurs de réaction $V_2O_4 + O$ et $V_2O_3 + O$ sont voisines.

La réductibilité du vanadium pentavalent est grandement influencée par la combinaison du cation cuivrique avec l'anion vanadique; elle est accrue à la fois par l'intervention catalytique du couple Cu^0/Cu^{II} et par les possibilités de contact entre les atomes de cuivre et de vanadium; on retrouve ici la même influence de ce couple sur la réductibilité d'un oxyde que celle déjà observée à propos de la solution solide de l'oxyde de cuivre dans l'oxyde de nickel ([4]).

(1) A. Morette et Mlle N. Strupler, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2326; *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 154.
(2) Mlle N. Strupler, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 527.
(3) L. Domange, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 5e série, 1945, p. 111.
(4) Y. Iida et K. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 8.

(*Laboratoire d'Hydrologie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des solutions de gallate de sodium.* Note (*) de M[lles] **Lucienne Lagarde** et **Françoise Auric**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions de gallate de sodium qui ne précipitent ni spontanément ni par addition d'hydroxyde de gallium, donnent avec le méthanol et l'éthanol un phénomène de non-miscibilité dans les conditions où l'on a opéré. La répartition du sodium et du gallium entre les phases aqueuse et alcoolique a été étudiée; un excès d'alcool provoque dans la phase aqueuse la précipitation d'hydroxyde de gallium.

L'oxyde de gallium ayant un caractère acide plus marqué que l'alumine, les solutions de gallates sont plus stables et s'hydrolysent moins facilement que celles d'aluminates. On se propose d'étudier la stabilité des solutions de gallate de sodium comparativement à celles d'aluminate de sodium.

Pour exprimer les concentrations relatives en soude et en gallium des solutions alcalines de gallate de sodium, on utilise le rapport moléculaire caustique (R. M. C.) défini comme étant le rapport du nombre de moles de Na_2O au nombre de moles de Ga_2O_3.

On a cherché tout d'abord à obtenir *une précipitation spontanée* des solutions de gallate de sodium de R. M. C. échelonnés de 1 à 1,5, en faisant varier dans de très grandes proportions la dilution d'une solution de R. M. C. donné.

Dans tous ces essais aucune précipitation spontanée n'a été observée à la température ambiante, même après plusieurs semaines. Dans les mêmes conditions les solutions d'aluminate de sodium précipitent spontanément.

Par analogie avec ce qui se passe dans le cas de l'aluminate de sodium nous avons essayé d'amorcer la décomposition par addition d'hydroxyde de gallium : addition soit de l'hydroxyde fraîchement précipité, lavé et essoré, soit du monohydrate Ga_2O_3, H_2O obtenu par action de l'eau à 250° (autoclave) sur le gallium métallique. Aucun résultat positif n'a été obtenu. Toutefois, les solutions de gallate de sodium peuvent dans certaines conditions, précipiter par addition d'éthanol ou de méthanol.

Précipitation par l'éthanol. — Dans 6 ml d'une solution de gallate de sodium de titre 4N en soude et de R. M. C. égal à 1,36, on ajoute des volumes croissants d'éthanol.

Pour des volumes d'éthanol inférieurs à 1,8 ml on obtient une seule phase parfaitement limpide.

Au-delà de 1,8 ml apparaît une phase alcoolique surnageante, tandis que la viscosité de la phase aqueuse augmente fortement avec le volume d'alcool ajouté.

On observe la formation d'un précipité dans la phase aqueuse pour 27 ml de méthanol et au-delà. Ce précipité blanc est soluble dans l'eau dès sa formation, puis évolue avec le temps vers une forme insoluble; comme le montre l'analyse, c'est de l'hydroxyde de gallium.

Si l'on fait varier le R. M. C. des solutions de gallate de sodium, on constate que pour provoquer les mêmes phénomènes le volume d'éthanol à ajouter diminue avec le R. M. C.

Précipitation par le méthanol. — Si l'on substitue le méthanol à l'éthanol, le comportement de la solution de gallate de sodium est analogue; mais les mêmes résultats sont ici obtenus avec des volumes de méthanol plus faibles. Toutefois quand le R. M. C. tend vers 1,0, il suffit de 4 à 5 ml de méthanol pour provoquer la formation du précipité sans passer par le stade intermédiaire de la séparation de deux phases liquides. Le méthanol est donc un meilleur agent précipitant que l'éthanol.

Le précipité obtenu après un contact prolongé avec la liqueur mère est lavé, séché à 100° et analysé :

— perte au feu de 7,05 % ;
— Ga_2O_3 : 92,9 %;
— Na_2O : traces indosables.

Il répond donc à la formule Ga_2O_3, 0,79 H_2O.

Par précipitation en milieu méthylique on obtient donc après dessiccation à 100° un monohydrate sous-hydraté, alors que l'hydroxyde de gallium précipité en milieu aqueux, séché dans les mêmes conditions, présente un excès d'eau (1).

L'étude de la répartition de la soude et du gallium entre les deux phases alcoolique et aqueuse de ces mélanges permet d'expliquer le phénomène de précipitation de l'hydroxyde de gallium par l'alcool.

L'addition d'alcool provoque une extraction d'eau dans la phase aqueuse, ce qui a pour effet d'augmenter fortement sa concentration en gallate de sodium. De plus des traces d'oxyde de gallium et de la soude passent dans la phase alcoolique, ce qui tend à amener le R. M. C. à une valeur légèrement inférieure à 1 dans la phase aqueuse. Il se forme alors dans cette dernière phase devenue instable, un précipité qu'on identifie, après analyse chimique, comme étant de l'hydroxyde de gallium.

Une étude plus fine du précipité obtenu par le méthanol est en cours. On se propose, plus particulièrement par spectrographie infrarouge et X, de déterminer le changement de structure du précipité d'hydroxyde de gallium, obtenu par addition d'alcool aux solutions de gallates, au cours de son évolution.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

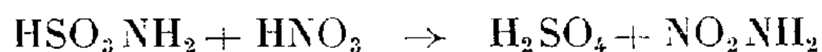
(1) FOSTER et STUMPF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1590.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre nitrates et amidosulfonates.* Note (*) de M. **Joseph Heubel** et Mlle **Christiane Canis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mise en évidence d'une analogie entre les réactions de tous les couples nitrate-amidosulfonate passés en revue. Toutes prennent l'allure d'une déflagration. L'étape essentielle est la formation de nitramide dont on recueille les produits de décomposition. Intervention de réactions secondaires. Possibilité d'un dosage rapide des amidosulfonates. Remarques sur les explosions accidentelles du nitrate d'ammonium.

Au cours d'une étude générale sur les réactions minérales de formation de la nitramide, nous avons été amenés à envisager l'action de l'acide nitrique concentré sur l'acide amidosulfonique. Cette réaction qui peut s'écrire théoriquement :



$$HSO_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO_2NH_2$$

forme effectivement de la nitramide, mais avec un très mauvais rendement, le milieu acide concentré et surtout la présence d'acide sulfurique accélérant sa décomposition en N_2O et H_2O qui sont les produits connus de cette réaction.

Il était intéressant de voir ce qui se passait parallèlement en faisant réagir l'acide amidosulfonique et les amidosulfonates sur les nitrates.

A température linéairement croissante, l'allure de la réaction est la même pour tous les couples nitrate-amidosulfonate envisagés (une dizaine). La courbe thermogravimétrique présente un palier rigoureusement horizontal jusqu'à une certaine température variable avec le couple et comprise entre 100 et 260° pour les exemples choisis. Puis on observe sur un intervalle d'une dizaine de degrés un décrochage lent qui s'accélère pour se terminer en déflagration. La thermobalance Adamel ne suit plus la perte de poids même en vitesse rapide. La figure 1 représente le début des courbes thermogravimétriques pour les couples suivants :

1, 2, 3, 4, 4' : $HSO_3NH_2 + NH_4$, K, Ba/2, Na, Li (NO_3) respectivement

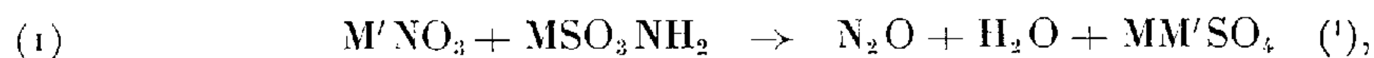
5, 6, 7, 8 : $NH_4NO_3 +$ Ba/2, NH_4, Na, K (SO_3NH_2) respectivement

(2.10^{-3} moles de chaque réactif pour chacun des couples)

9 : $NaNO_3 + NaSO_3NH_2$; 10 : $KNO_3 + KSO_3NH_2$.

Dans tous les cas, si l'on excepte ceux où il y a projections, la perte de poids correspond exactement ou à quelques pour-cent près à un départ de $N_2O + H_2O$.

Il semble donc que la réaction doive s'écrire



$$(1) \qquad M'NO_3 + MSO_3NH_2 \rightarrow N_2O + H_2O + MM'SO_4 \quad [1],$$

M pouvant être H^+, Na^+, K^+, NH_4^+, $1/2\,Ba^{++}$ et M'Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+ et il n'y a aucune raison de penser que la réaction se limite aux cas étudiés.

En réalité, dans la réaction (1) il se forme d'abord de la nitramide. En effet, pour le couple $NaNO_3 + HSO_3NH_2$ qui déflagre vers 150° nous avons, dans un essai fait sous 1/10 de millimètre observé sur les parties froides du tube une faible quantité de cristaux très bien formés, hygroscopiques, se décomposant sans résidu, solubles dans l'éther, de même aspect que la nitramide, et caractérisés par le même dosage potentiométrique (pK 6,6). Il n'est pas étonnant qu'on n'en recueille que peu puisqu'elle se décompose rapidement au-dessus de 50° (*fig.* 1). En perfectionnant le système de récupération, il sera sans doute possible d'augmenter le rendement. Rappelons qu'un travail très récent ([2]) met nettement en évidence l'équilibre $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2-}$ dans l'eutectique $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3. Or il y a fusion des divers mélanges en cours de réaction et il semble que les conclusions de Delarue peuvent s'étendre aux nitrates fondus. En admettant une dissociation de HSO_3NH_2 en NH_2^- et SO_3H^+, ce dernier serait accepteur de O^{2-} et NH_2^- de NO_2^+ et l'équilibre serait déplacé vers la droite.

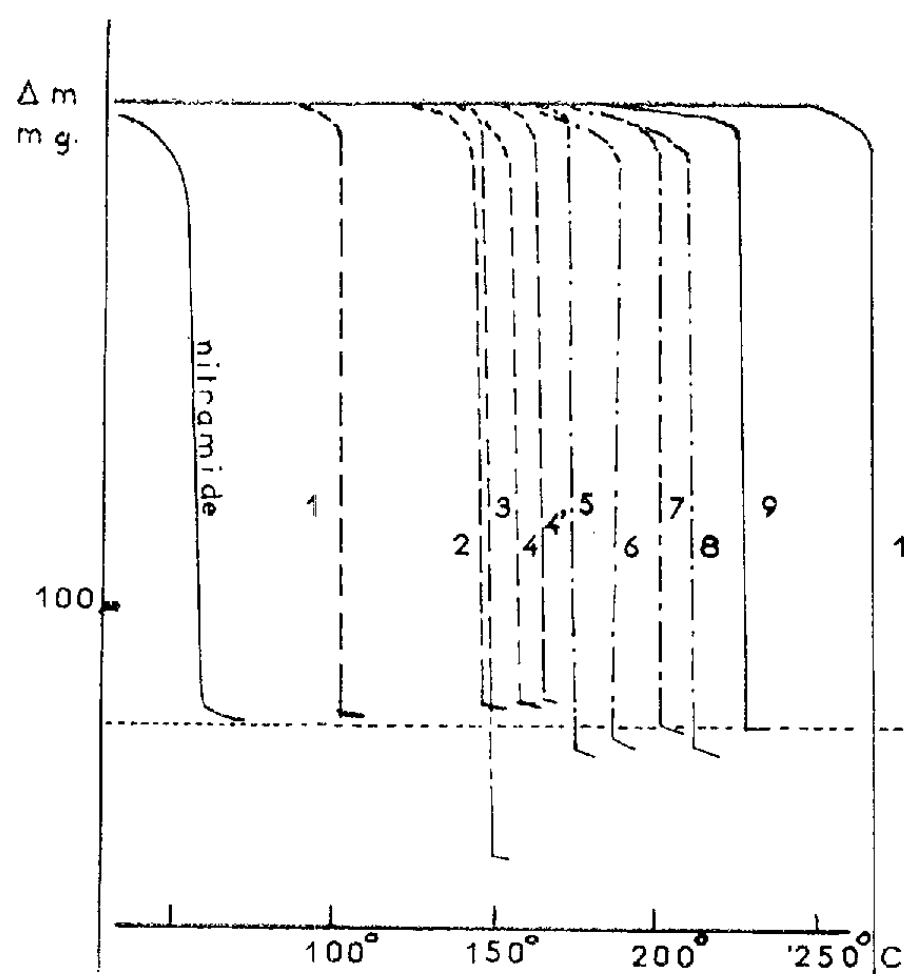


Fig. 1.

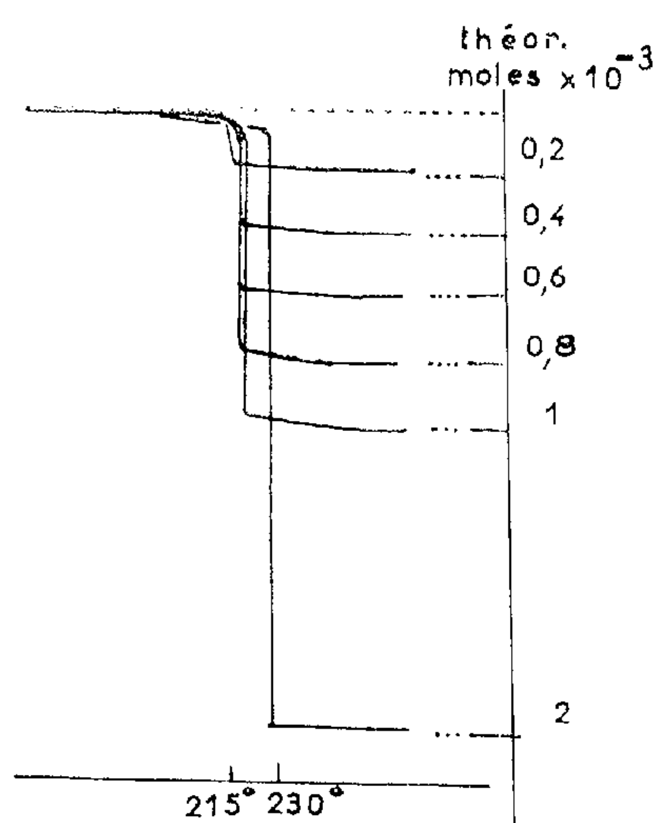


Fig. 2.

La réaction (1) si elle est prépondérante et générale — puisque l'on caractérise toujours $MM'SO_4$ et dans les quelques cas où nous avons analysé la phase volatile : N_2O et H_2O — n'est pas la seule. Les autres réactions qui se produisent dépendent des couples envisagés et des conditions expérimentales. Leur étude systématique est difficile, car, la réaction globale étant très exothermique, le paramètre température échappe à l'expérimentateur. Les premiers résultats se rapportent plus particulièrement au couple $NaNO_3 + HSO_3NH_2$. Dans ce cas nous avons caractérisé dans le résidu la présence d'ion ammonium en quantité variable

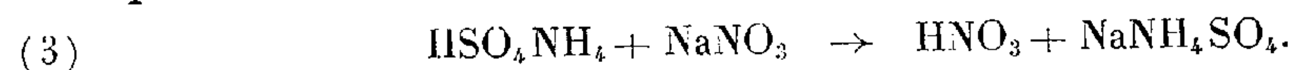
mais non négligeable et dans la phase volatile de l'acide nitrique. Si l'on néglige la possibilité de dimérisation de l'acide amidosulfonique en imidosulfonate d'ammonium puisque presque tout le soufre se retrouve en sulfate, la présence d'ion ammonium ne peut s'expliquer que par hydrolyse :



$$(2) \qquad HSO_3NH_2 + H_2O \rightarrow HSO_4NH_4,$$

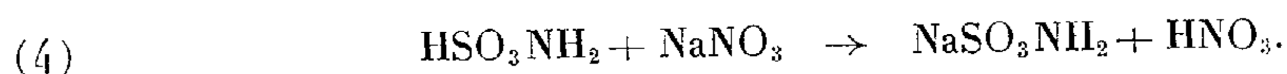
réaction qu'on observe effectivement dans les conditions d'expérience.

Par ailleurs nous avons vérifié que le sulfate acide d'ammonium réagissant sur le nitrate de sodium dès 100° libère quantitativement l'acide nitrique :



$$(3) \qquad HSO_4NH_4 + NaNO_3 \rightarrow HNO_3 + NaNH_4SO_4.$$

Une partie de cet acide réagit sur l'acide amidosulfonique en libérant $N_2O + H_2O$, ce qui fait que l'ammonium dosé est légèrement supérieur à l'acide nitrique recueilli (conditions expérimentales 1/10 mm de mercure). Une quatrième réaction est probable :



$$(4) \qquad HSO_3NH_2 + NaNO_3 \rightarrow NaSO_3NH_2 + HNO_3.$$

Bien qu'elle se fasse en sens inverse en dessous de 0°, nous sommes obligés de l'invoquer sans pouvoir la prouver pour respecter le bilan du sodium. De toutes façons, elle n'intervient que pour quelques pour cent.

On voit que dans le cas présent la réaction (1) forme $NaHSO_4$ qui aux températures atteintes (> 150°) donne certainement du pyrosulfate, ce qui libère 0,5 mole d'eau en plus. Or la quantité d'ion ammonium représente environ 1/3 en moles par rapport à 1 mole d'acide amidosulfonique de départ et comme l'acide nitrique a le même poids moléculaire que $N_2O + H_2O$ à 1 g près, la perte de poids est sensiblement équivalente.

D'une manière générale, le faible écart par rapport à la perte théorique suivant la réaction (1) suggère une méthode de dosage rapide pour les amidosulfonates. Nous l'avons constaté pour le couple $NaNO_3 + NaSO_3NH_2$. Les erreurs sont inférieures à ± 2 % (*fig.* 2).

Enfin les réactions signalées permettent peut-être d'ouvrir une voie nouvelle dans les recherches sur les explosions accidentelles de nitrate d'ammonium par la possibilité de présence fortuite ou voulue d'amidosulfonates (ignifuges). Rappelons que le mélange $NH_4NO_3 + HSO_3NH_2$ par exemple déflagre dès 100°.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) La notation $MM'SO_4$ ne signifie pas obligatoirement sulfate double. Nous ne prenons pas position pour l'instant sur ce problème.

(2) G. Delarue, Communication à la Section de Chimie analytique, 15 juin 1962.

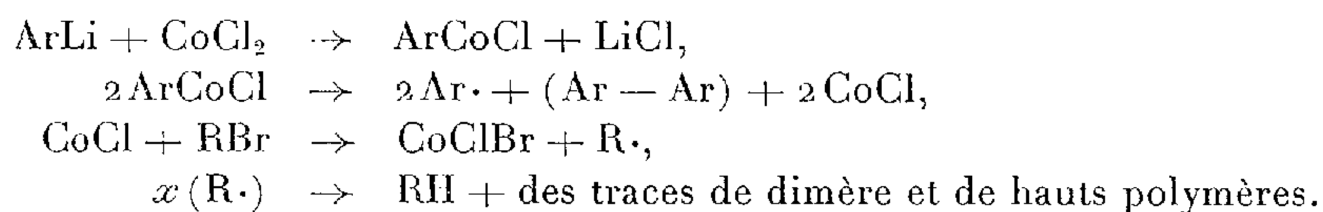
(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action de différents organolithiens sur le bromure de phényle en présence de faibles quantités de chlorure cobalteux anhydre. Réactions de duplication de molécules.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs étudient l'action du chlorure cobalteux anhydre sur différents organolithiens en solution éthérée anhydre en présence de bromobenzène, qui conduit à la formation du dimère correspondant au radical de l'organométallique.

Dans une Note précédente [1] les auteurs ont utilisé la réaction d'un organomagnésien aromatique sur un dérivé halogéné en présence de traces de chlorure cobalteux anhydre dans le but d'obtenir les dimères correspondants aux radicaux aryles.

M. S. Kharasch [[2], [3]] a signalé que l'action d'un dérivé halogéné, sur un organolithien en présence de chlorure cobalteux anhydre semblait être analogue à celle qui est observée avec les organomagnésiens. Le processus réactionnel proposé par M. S. Kharasch est le suivant :



$$ArLi + CoCl_2 \rightarrow ArCoCl + LiCl,$$
$$2\,ArCoCl \rightarrow 2\,Ar\cdot + (Ar - Ar) + 2\,CoCl,$$
$$CoCl + RBr \rightarrow CoClBr + R\cdot,$$
$$x(R\cdot) \rightarrow RH + \text{des traces de dimère et de hauts polymères.}$$

Nous avons examiné si cette réaction était générale, car M. S. Kharasch ne l'aurait appliquée à notre connaissance qu'au phényllithium. Nous avons utilisé les organolithiens correspondants aux dérivés halogénés suivants : *o*-bromotoluène, *p*-bromotoluène, α-bromo-*p*-xylène, *p*-bromoisopropylbenzène, *p*-bromoterbutylbenzène, bromodiphénylméthane, *p*-bromoanisole bromo-3 méthoxy-4 toluène, *p*-bromodiméthylaniline et bromo-2 thiophène.

Nous avons utilisé les proportions de réactifs suivantes : ArLi (0,17 M), $CoCl_2$ (0,0125 M) et RBr (0,125 M).

Dans chaque cas le bromobenzène était utilisé comme dérivé halogéné.

Partie expérimentale. — La préparation du chlorure cobalteux anhydre est précisée dans notre Note précédente.

Les organolithiens sont préparés sous atmosphère d'azote en suivant la technique habituelle.

L'appareillage est composé d'un ballon tritubullé muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à chlorure de calcium, et, d'une ampoule à introduction surmontée d'un tube à arrivée d'azote. On introduit dans le ballon la solution éthérée anhydre de bromobenzène (0,125 M dans 100 ml), puis le chlorure cobalteux anhydre (0,0125 M). L'organolithien est ensuite siphoné sous atmosphère d'azote dans l'ampoule à introduction. La vitesse d'addition de ce dernier est réglée de manière à obtenir un léger reflux de l'éther.

Puis on porte le mélange pendant 1 h à ébullition afin de terminer la réaction. Après refroidissement la solution est hydrolysée en présence d'acide acétique. La phase organique est séparée puis séchée. L'éther est chassé et le résidu soumis à une distillation fractionnée sous vide.

Les liquides sont purifiés par rectification sous pression réduite, les solides sont purifiés par recristallisation.

Nous avons ainsi obtenu :

Le diméthyl-2.2′ diphényl à partir de l'orthométhylphényllithium avec un rendement de 65 %.

Point d'ébullition, lit. : $É_{737}$ 258°C; trouvé : $É_{10}$ 120-122°C.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, calculé %, C 92,26; H 7,73; trouvé %, C 92,04; H 7,67.

Le diméthyl-4.4′ diphényl à partir du paraméthylphényllithium avec un rendement de 60 %.

Cristallise en prismes monocliniques dans l'alcool absolu.

Point de fusion, lit. : F 121-122°C; trouvé : F 121°C.

Analyse : $C_{14}H_{14}$, calculé %; C 92,26; H 7,73; trouvé %, C 91,99; H 7,68.

Le diméthyl-2.2′ dibenzyl à partir de l'orthométhyltolyllithium avec un rendement de 60 %.

Cristallise en paillettes dans l'alcool absolu.

Point d'ébullition, lit. : $É_{20}$ 177-178°C; trouvé : $É_{15}$ 168-170°C.

Point de fusion, lit. : F 66,5°C; trouvé : F 65°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}$, calculé %, C 91,37; H 8,62; trouvé %, C 91,26; H 8,44.

Le diisopropyl-4.4′ diphényl à partir du paraisopropylphényllithium avec un rendement de 60 %.

Cristallise en paillettes dans l'alcool absolu.

Point de fusion, lit. : F 64-65°C; trouvé : F 65°C.

Analyse : $C_{18}H_{22}$, calculé %, C 90,69; H 9,30; trouvé %, C 90,51; H 9,24.

Le diterbutyl-4.4′ diphényl à partir du paraterbutylphényllithium avec un rendement de 60 %.

Cristallise en paillettes dans l'alcool méthylique.

Point de fusion, lit. : F 128°C; trouvé : F 127°C.

Analyse $C_{20}H_{26}$, calculé %, C 90,16; H 9,83; trouvé %, C 89,97; H 9,44.

Le tétraphényl-1.1, 2.2 éthane à partir du diphénylméthyllithium avec un rendement de 60 %.

Cristallise en aiguilles dans le benzène.

Point de fusion, lit. : F 209-211°C; trouvé : F 211°C.

Analyse : $C_{26}H_{22}$, calculé %, C 93,57; H 6,62; trouvé%, C 93,49; H 6,48.

Le diméthoxy-4.4′ diphényl, à partir du paraméthoxyphényllithium avec un rendement de 55 %.

Cristallise en paillettes dans le benzène.

Point de fusion, lit. : F 172-173°C; trouvé : F 173°C.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_2$, calculé %, C 78,48; H 6,58; O 14,93; trouvé %, C 78,69; H 6,38; O 14,72.

Le diméthoxy-2-2', diméthyl-5-5' diphényl à partir du méthoxy-2 méthyl-5 phényllithium, avec un rendement de 65 %.

Cristallise en aiguilles dans l'alcool absolu.

Point d'ébullition, lit. : $É_{12}$ 188°C; trouvé : $É_{0,01}$ 118-120°C.

Point de fusion, lit. : F 61-71°C; trouvé : F 70°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_2$, calculé %, C 79,31; H 7,48; O 13,20; trouvé %, C 79,46; H 7,37; O 13,18.

Le tétraméthyl-N.N, -N'.N' diamino-4.4' diphényl, à partir du paradiméthylaminophényllithium avec un rendement de 65 %.

Cristallise en aiguilles dans l'alcool amylique normal.

Point de fusion, lit. : F 197-198°C; trouvé : F 197-198°C.

Analyse : $C_{16}H_{20}N_2$, calculé %, C 79,95; H 8,39; N 11,65; trouvé %, C 79,78; H 8,37; N 11,78.

Le dithiényl-2.2' à partir du thiényl-2 lithium avec un rendement de 30 %.

Point d'ébullition, lit. : $É_{12}$ 125-128°C; trouvé : $É_{12}$ 125°C.

Analyse : $C_8H_6S_2$, calculé %, C 57,78; H 6,63; S 38,57; trouvé %, C 57,59 H 6,58; S 38,62.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) J.-P. MORIZUR et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.

(2) M. S. KHARASCH et W. B. REYNOLDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3239.

(3) M. S. KHARASCH, D. V. LEWIS et W. B. REYNOLDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 498.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de composés hydrindaniques par cyclisation radicalaire.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **François Le Goffic**, présentée par M. Marcel Delépine.

La fermeture radicalaire d'un cycle en C_6 sur un cycle en C_5 a été réalisée de deux façons : on obtient le même système hydrindanique.

Dans une Note précédente ([1]), a été décrite la fermeture radicalaire d'un cycle en C_5 sur un cycle en C_6 pour obtenir un système hydrindanique. Les fermetures de cycles en C_6 se faisant mieux que celles de cycles en C_5 [([1]), ([2])], il fallait examiner la possibilité de préparer des systèmes hydrindaniques par fermeture d'un cycle en C_6 sur un cycle en C_5.

L'acide cyclopentène-1 yl-acétique (I) a été homologué par la méthode d'Arndt-Eistert en acide (cyclopentène-1′yl)-3 propionique (II, R=COOH), $C_8H_{12}O_2$, F 64-65° dont l'ester éthylique a ensuite été réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en (cyclopentène-1′yl)-3 propanol (II, $R=CH_2OH$), $C_8H_{14}O$, $É_{15}$ 97°; n_D^{20} 1,4780, dinitro-3.5 benzoate $C_{15}H_{16}O_6N_2$, F 55°.

Le *p*-toluène sulfonate de cet alcool a été traité brut par le cyanacétate d'éthyle sodé pour donner le cyano-2 (cyclopentène-1′yl)-5 valérate d'éthyle (III) $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_{0,6}$ 120°; n_D^{21} 1,4672.

Ce cyanoester a été traité par le peroxyde de benzoyle en solution diluée dans le cyclohexane bouillant, ce qui a fourni un cyanoester saturé (IV, R = CO_2 Et) 37 %, $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_{0,9}$ 114°; n_D^{19} 1,4742.

La saponification a donné un cyanoacide (IV, R = COOH), caractérisé par son sel de S-benzylisothiouronium $C_{19}H_{25}O_2SN_3$, F 135°.

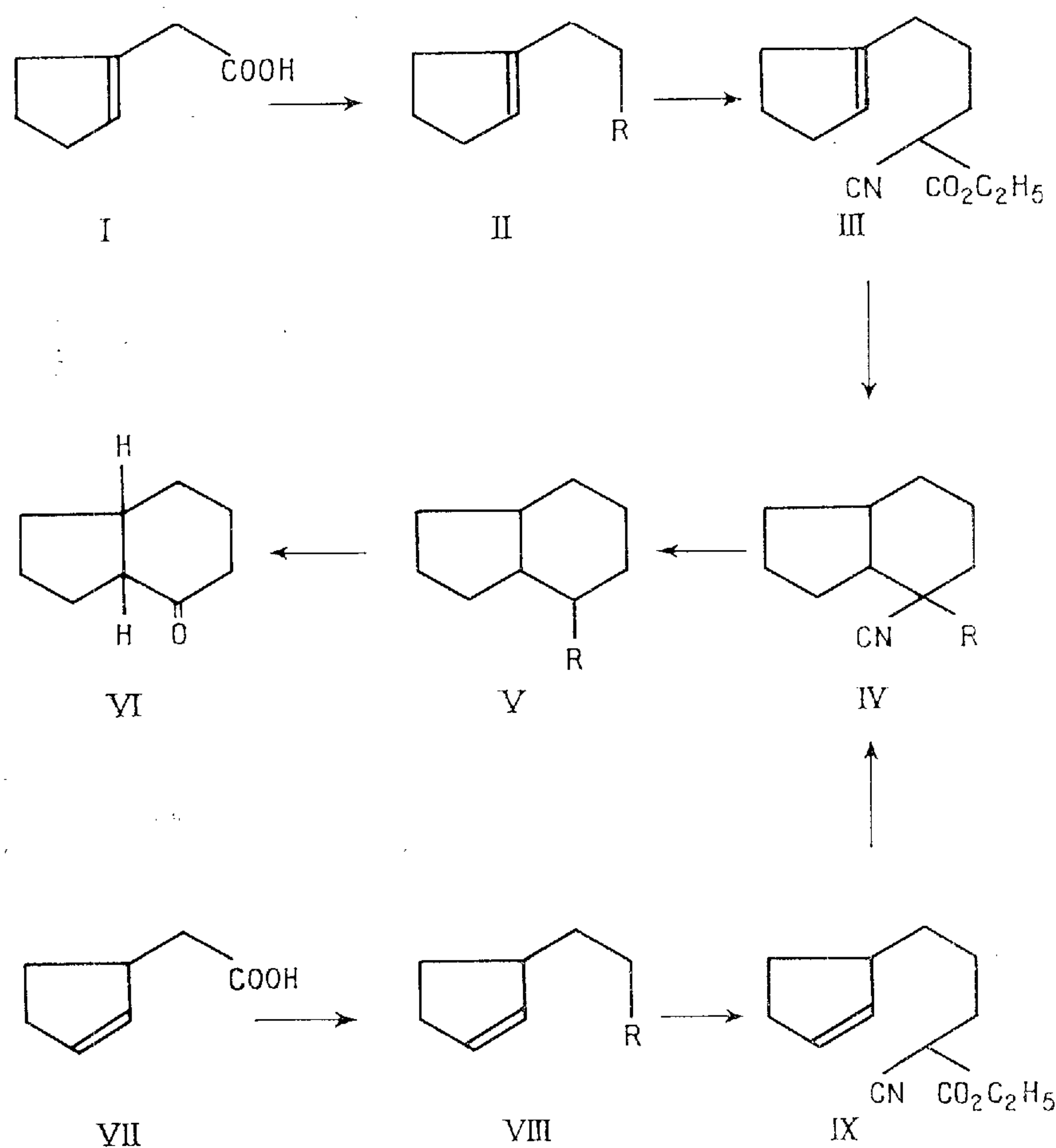
Par décarboxylation on a obtenu un nitrile (V, R = CN) $C_{10}H_{15}N$, $É_{0,5}$ 66°; n_D^{18} 1,4805, saponifié à son tour en acide (V, R = COOH), caractérisé par son sel de S-benzylisothiouronium $C_{18}H_{27}O_2SN_2$, F 157°.

Le traitement du nitrile (V, R = CN) par l'iodure de méthyle magnésium a fourni une méthylcétone (V, R = $COCH_3$), caractérisée par sa dinitro phénylhydrazone $C_{17}H_{22}O_4N_4$, F 104-105°, qu'on a ensuite oxydée selon Baeyer-Villiger, puis saponifiée en (V, R = OH). Par oxydation chromique dans l'acétone cet alcool a été transformé en hydrindanone-4 cis (VI) identifiée par sa semi-carbazone F et $F_{mél}$ 193-195° à un échantillon authentique ([3]).

D'une façon analogue on a préparé le cyano-2 (cyclopentène-2′ yl)-5 valérate d'éthyle (IX). La synthèse malonique avec le chloro-3 cyclopentène a donné l'acide cyclopentène-2 yl acétique (VII) qu'on a homologué comme son isomère (I) en acide (cyclopentène-2′ yl)-3 propionique (VIII, R = COOH), caractérisé par son sel de S-benzylisothiouronium $C_{16}H_{22}O_2SN_2$, F 151°.

L'ester éthylique de cet acide a été réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcool (VIII, R = CH_2OH) $C_8H_{14}O$, $É_{14}$ 98-99°; n_D^{19} 1,4706, caractérisé par son dinitrobenzoate $C_{15}H_{16}O_6N_2$, F 45°.

Le *p*-toluène sulfonate brut a servi à préparer ensuite l'ester (IX), $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_{0,5}$ 119°; n_D^{22} 1,4644.



La saponification complète de ce cyanoester donne l'acide carboxy-2 (cyclopentène-2′ yl)-5 valérique $C_{11}H_{16}O_4$, F 74°, qui a été décarboxylé en acide (cyclopentène-2′ yl)-5 valérique, caractérisé par son sel de S-benzyl-isothiouronium $C_{18}H_{26}O_2SN_2$, F 152°,5.

Le cyanoester (IX), traité comme (III), par le peroxyde de benzoyle a donné, (22 %), un cyanoester saturé $C_{13}H_{19}O_2N$, $É_{0,5}$, 103°; n_D^{20} 1,4762, ce qui est en bon accord avec les constantes du cyanoester (IV, R = CO_2 Et) obtenu ci-dessus.

Par saponification du nouveau cyanoester, on a obtenu un cyanoacide dont le sel de S-benzyl isothiouronium s'est montré identique F et $F_{m.l}$ 135° avec le dérivé de (IV, R = COOH) obtenu plus haut.

De plus, après décarboxylation en nitrile et hydrolyse de celui-ci, on a obtenu un acide (V, R = COOH), identifié par son sel de S-benzylisothiouronium F et $F_{\text{mél}}$ 158°, avec l'acide obtenu plus haut.

Dans les deux cas, par conséquent, le squelette hydrindanique a été formé. On ne peut encore préciser toutefois la stéréochimie de la fusion des cycles dans le ou les produits de la réaction, car la transformation en cis hydrindanone-4 a pu la modifier.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) M. JULIA et F. LE GOFFIC, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 539.

(2) M. JULIA, J. M. SURZUR et L. KATZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1030.

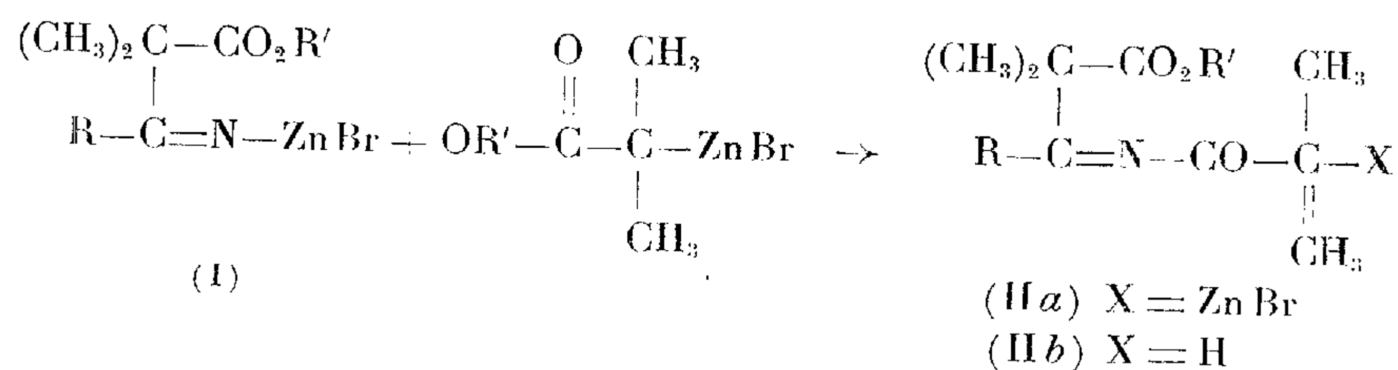
(3) W. HUECKEL et R. SCHLUTER, *Ber.*, 67, 1954, p. 2107.

(E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris.)

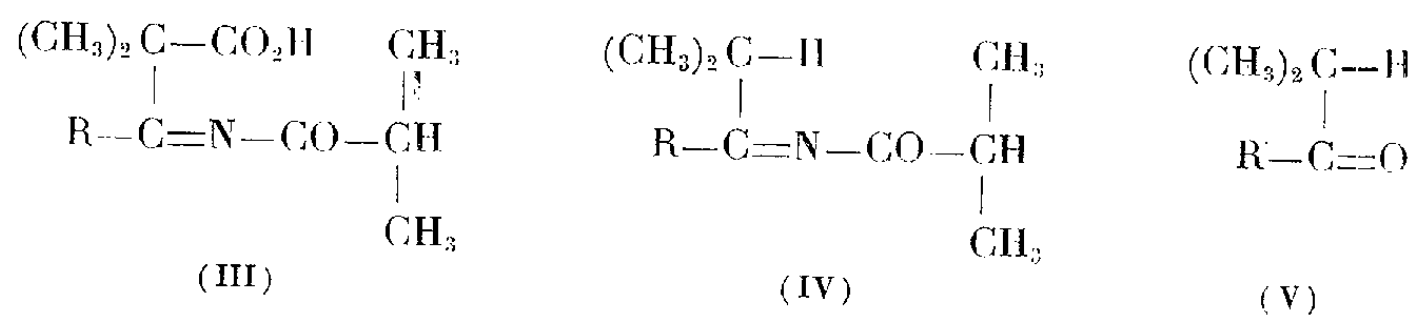
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du réactif de Reformatzki sur les nitriles : Structure des soi-disant « acidylimines β-esters » obtenus.* Note (*) de MM. **Alain Horeau**, **Jean Jacques**, **Henri B. Kagan** et Mlle **Y Heng Suen**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction entre un ester α-halogéné et un nitrile en présence de zinc peut donner naissance à des β-lactames-β-esters et non pas à des « acidylimines-βesters ».

Il y a plusieurs années, deux d'entre nous ([1]) ont montré que la réaction des esters α-bromés sur les nitriles en présence de zinc (aboutissant normalement à des β-cétoesters) ([2]) était concurrencée par une réaction secondaire pouvant même, dans certaines conditions, devenir prépondérante. Il avait été supposé que l'iminozincique de structure (I), formé dans un premier temps, pouvait agir sur le carbonyle de l'ester halogéno-zincique pour aboutir, après hydrolyse, à un produit de type (II *b*) :



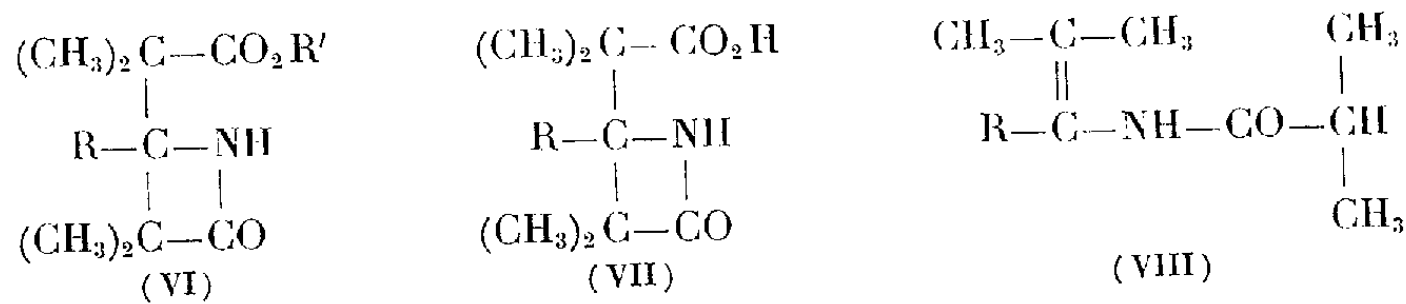
Dans le cas où R = (méthoxy-6 naphtyl-2) la suite de transformations suivantes avait paru confirmer la structure proposée (II *b*). L'acide (III), obtenu par saponification de (II *b*), se décarboxyle par chauffage au-dessus de son point de fusion pour donner le dérivé (IV), lequel par hydrolyse acide, fournit l'isobutyryl-2 méthoxy-6 naphtalène (V) :



En fait, les structures antérieurement attribuées aux composés (II *b*), (III) et (IV) sont inexactes, ainsi que le démontre la présente Note.

Le spectre infrarouge des composés du type (II *b*) présentent en effet vers 3 450 cm^{-1} une forte bande attribuable à un groupement —NH—; par ailleurs, dans la région des carbonyles on observe deux bandes : l'une à 1 725 cm^{-1} attribuable à la fonction ester, l'autre à 1 745 cm^{-1} correspondant au C=O d'un arrangement β-lactame ([3]). Ces données permettent

de conclure que les composés décrits comme ayant la formule (II *b*) possèdent en réalité la structure (VI) :



Au cours de la saponification de l'ester (VI) le cycle β-lactame n'est pas touché : l'action du diazométhane sur l'acide obtenu régénère le composé de type (VI). Cette résistance, de prime abord surprenante, du cycle β-lactame est conforme aux observations de Staudinger qui a déjà remarqué que des composés analogues ne sont saponifiés par la potasse à 20 % qu'après 48 h de reflux ([4]). Enfin, la structure (IV) attribuée au composé provenant de la décarboxylation thermique de (VII) est également incompatible avec les données de l'infrarouge : existence d'une bande NH à 3 400 cm^{-1} et, à 1 635 cm^{-1}, d'une forte bande caractéristique du groupement acylénamine présent dans la formule rectifiée (VIII).

En ce qui concerne le mécanisme de formation de l'ester β-lactame (VI) on peut envisager deux possibilités :

Dans la première l'iminozincique (I) formé normalement attaque la fonction ester du réactif de Reformatzki pour donner le composé intermédiaire (II *a*) antérieurement postulé. A ce stade se produirait une réaction interne de la partie organométallique sur la double liaison —C=N—.

A l'appui de cette hypothèse et de la formation intermédiaire de (II *a*) on peut citer : 1° la réaction [([5]), ([6])] qui, à partir d'un β-, ou γ-cyanoester et d'un réactif de Reformatzki, aboutit à des dihydropyrrolénones ou à des dihydropyridones, provenant de l'attaque intramoléculaire de la fonction ester par le groupement iminozincique; 2° la réaction (qui sera ultérieurement développée) entre les iminomagnésiens et les esters et fournissant, suivant les cas, une acylimine ou une acylénamine.

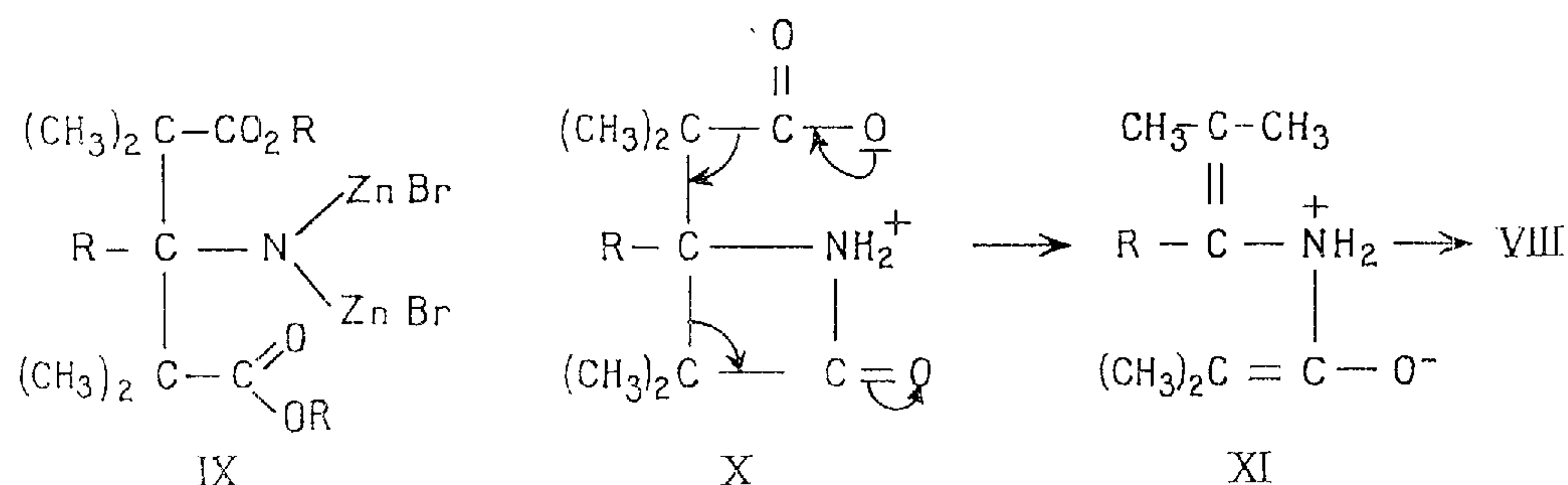
L'autre possibilité consiste, à l'inverse, en une attaque de l'iminozincique par le réactif de Reformatzki pour donner un aminozincique diester de structure telle que (IX), lequel est, à son tour, le siège d'une réaction interne entre la partie organométallique et un des carbonyles pour former une β-lactame.

Cette seconde hypothèse peut également être retenue pour trois raisons :

1° Il est connu que la double liaison —C=N—, dans la benzylidène aniline par exemple, peut être attaquée par le réactif de Reformatzki pour donner une β-lactame par un processus analogue ([7]);

2° L'iminomagnésien formé par action d'un Grignard sur un nitrile peut, dans certains cas, être attaqué par une seconde molécule de magnésien, pour aboutir finalement à une amine tertiaire ([8]);

3° On a enfin décrit la formation de β-lactame par action d'un magnésien sur un β-aminoester (réaction de Bodroux interne) ([7]).



Quant à la décarboxylation thermique de l'acide β-lactame de type (VII) qui donne naissance à l'acylénamine (VIII), elle peut s'interpréter par le transfert électronique [schématisé en (X)] qui aboutit à l'ion bipolaire (XI), tautomère de (VIII) ([9]).

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1944, p. 58.

([2]) E. BLAISE, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.

([3]) L. J. BELLAMY, *The infra-red Spectra of complex molecules*, Methuen, Londres, 1956, p. 184; Les spectres infrarouges dont il est fait état ont été mesurés par M. Weinmann (Faculté de Médecine, Paris).

([4]) H. STAUDINGER, *Ann.*, 356, 1907, p. 97.

([5]) H. LAPIN, V. ARSENIJEVIC et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1700.

([6]) H. LAPIN et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1703.

([7]) Pour une revue d'ensemble sur la préparation des β-lactames, *voir* J. C. SHEEHAN et E. J. COREY dans *Organic Reactions*, 9, 1957, p. 388.

([8]) M. S. KHARASH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of nonmetallic substances*, New-York, 1954, p. 772.

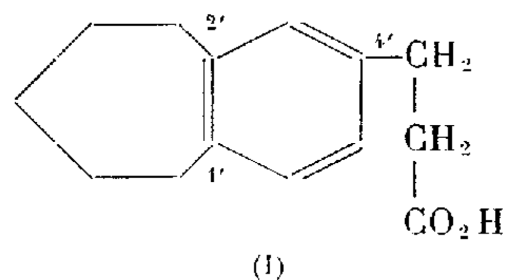
([9]) Mlle Tchoubar a discuté ces mécanismes avec nous.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie organique des Hormones, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

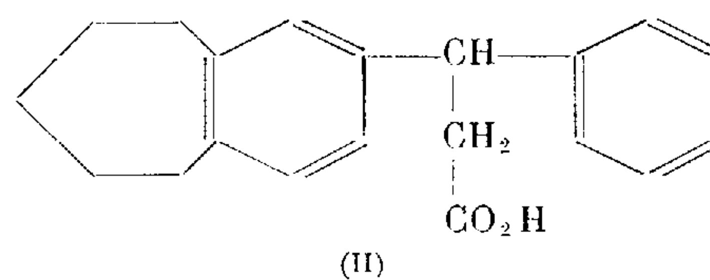
CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation intramoléculaire des acides (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique et phényl-3 (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Henri Orzalesi** et **Alain Muratelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation des acides (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique et phényl-3 (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique conduit à un mélange de cétones isomères qui ont été séparées par chromatographie. Les pourcentages de chacun de ces isomères ont été comparés à ceux obtenus avec des acides analogues dérivés de benzocyclènes (indane, tétraline) ou de l'o-xylène.

L'acylation intramoléculaire des acides (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique (I) et phényl-3 (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique (II) s'effectue sur les deux sommets du noyau benzosubérane voisins de l'insertion de la chaîne propionique. La cyclisation de ces composés, effectuée dans des conditions opératoires identiques à celles de benzocyclènes précédemment étudiés [(1), (2)], permet, en comparant les réactivités des sommets aromatiques, d'apprécier l'influence de la chaîne polyméthylénique sur le noyau benzénique.



(I)



(II)

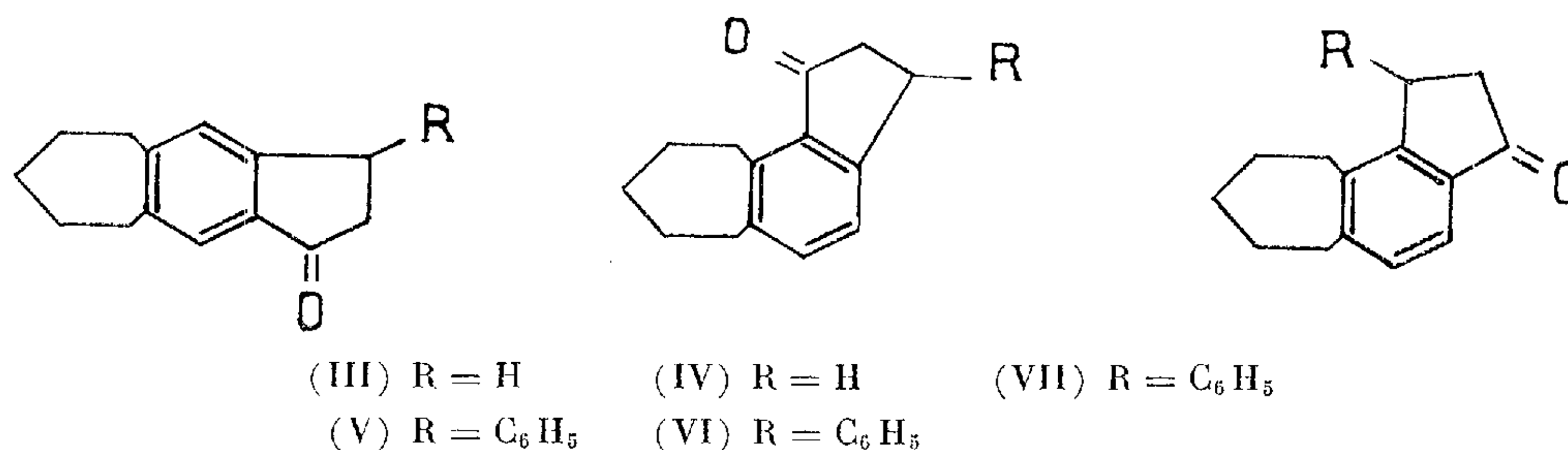
Acides (benzo-1'.2' cycloheptényl-4') propioniques. — Par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium du benzo-1'.2' cycloheptènecarboxylate d'éthyle-4' $É_{15}$ 176-178°, on obtient le benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4' carbinol F 64°,5 (phényluréthanne F 86°). Le chlorométhyl-4' (benzo-1'.2' cycloheptène) $É_{0,6}$ 116-118° préparé à partir de cet alcool conduit, par synthèse malonique, à l'acide (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4')-3 propionique (I) F 102-103° (amide F 130°).

L'acide phényl-3 (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4')-3 propionique (II) F 127° (amide F 134°) a été obtenu également par synthèse malonique à partir du (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4') phénylchlorométhane F 56°. Ce dernier composé a été préparé à partir du (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4') phénylcarbinol F 73°,5 (3), résultant lui-même de la réduction du benzoyl-4' (benzo-1'.2' cycloheptène).

Cyclisation. — Les chlorures des acides (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4')-3 propionique $É_{12}$ 175-178° et phényl-3 (benzo-1'.2' cyclohepténÿl-4')-3 propionique $É_{0,5}$ 200-205° ont été cyclisés, en milieu sulfocarboné en présence de chlorure d'aluminium.

A partir de l'acide (I), on obtient les cyclohepténo-5.6 indanone-1 (III) F 116-117° et cyclohepténo-6.7 indanone-1 (IV) F 63°; à partir de

l'acide (II), les phényl-3 cyclohepténo-5.6 indanone-1 (V) F 139-140° et phényl-3 cyclohepténo-6.7 indanone-1 (VI) F 85°. Ces indanones ont été séparées par chromatographie d'adsorption sur colonne d'alumine.



(III) R = H (IV) R = H (VII) R = C_6H_5
(V) R = C_6H_5 (VI) R = C_6H_5

Détermination des structures des indanones. — Cette détermination découle des faits suivants :

1° L'isomérisation de la (benzo-1'.2' cycloheptény1-4')-1 phényl-3 propène-2 one-1 F 102-103°, par le mélange chlorure d'aluminium-chlorure de sodium à la température de 120°, conduit au mélange de deux indanones, séparées par chromatographie sur alumine. L'une, la phényl-3 cyclohepténo-5.6 indanone-1 (V) F 139-140°, est identique à celle obtenue par l'autre voie; l'autre indanone est la phényl-3 cyclohepténo-4.5 indanone-1 (VII) F 100-101°.

2° Les spectres ultraviolets des indanones (III), (IV), (V), (VI) et (VII) ont été déterminés en solution alcoolique. Les maximums d'absorption pour la bande K sont les suivants :

	λ (mμ).	log ε.		λ (mμ).	log ε.
(III)..........	255	4,12	(VI)..........	253	4,13
(IV)..........	252	4,08	(VII)..........	264	4,19
(V)..........	258	4,20			

L'inhibition stérique de résonance se traduit par un effet hypsochrome et hypochrome pour les indanones (IV) et (VI).

De même, lors des séparations chromatographiques sur alumine, les indanones (IV) et (VI), présentant un encombrement stérique plus marqué que leurs isomères, sont celles qui sont éluées les premières par l'éther de pétrole. Ce fait est à rapprocher de ceux que nous avions remarqués avec d'autres indanones [4].

3° Les spectres infrarouges des indanones (KBr à 3 °/₀₀) présentent notamment une bande à 11,62 μ (III) ou 11,52 μ (V), en accord avec la tétrasubstitution du noyau benzénique en 1, 2, 4, 5. Par ailleurs, on observe une bande d'absorption à 12,47 μ (IV), 12,46 μ (VI) ou 12,40 μ (VII), compatible avec une tétrasubstitution du noyau benzénique en 1, 2, 3, 4.

Taux des indanones isomères. — Les taux d'indanones, dans la cyclisation de l'acide (benzo-1'.2' cycloheptény1-4')-3 propionique, sont de 30 à 35 % pour l'indanone (IV) et de 65 à 70 % pour l'indanone (III).

On observe un pourcentage identique de 30 à 35 % d'indanone (VI) et 65 à 70 % d'indanones (V) dans la cyclisation de l'acide phényl-3 (benzo-1'.2' cycloheptényl-4')-3 propionique. Ces observations prouvent une nouvelle fois, la très faible influence du radical phényle sur l'orientation de la cyclisation.

Cette orientation dans la cyclisation pentagonale a été également rapprochée des séries analogues de l'indane et de la tétraline.

Il apparaît que, le rapport de réactivité des sommets benzéniques (3' et 5') encadrant la chaîne carboxylée ne suit pas une variation régulière, lorsque le nombre des groupements méthyléniques croît de 3 à 5. La tétraline se différencie à la fois de ses deux voisins : l'indane et le benzosubérane, par une très forte réactivité du sommet voisin de l'insertion de la chaîne polyméthylénique.

On remarquera, par ailleurs, que le benzosubérane, dans ces réactions, présente une assez grande analogie avec l'*o*-xylène [2].

(*) Séance du 9 juillet 1962.

[1] R. Granger et H. Orzalesi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 779 et 249, 1959, p. 2782.

[2] R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2337 et 252, 1961, p. 1971.

[3] G. Baddeley et M. Gordon, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2190.

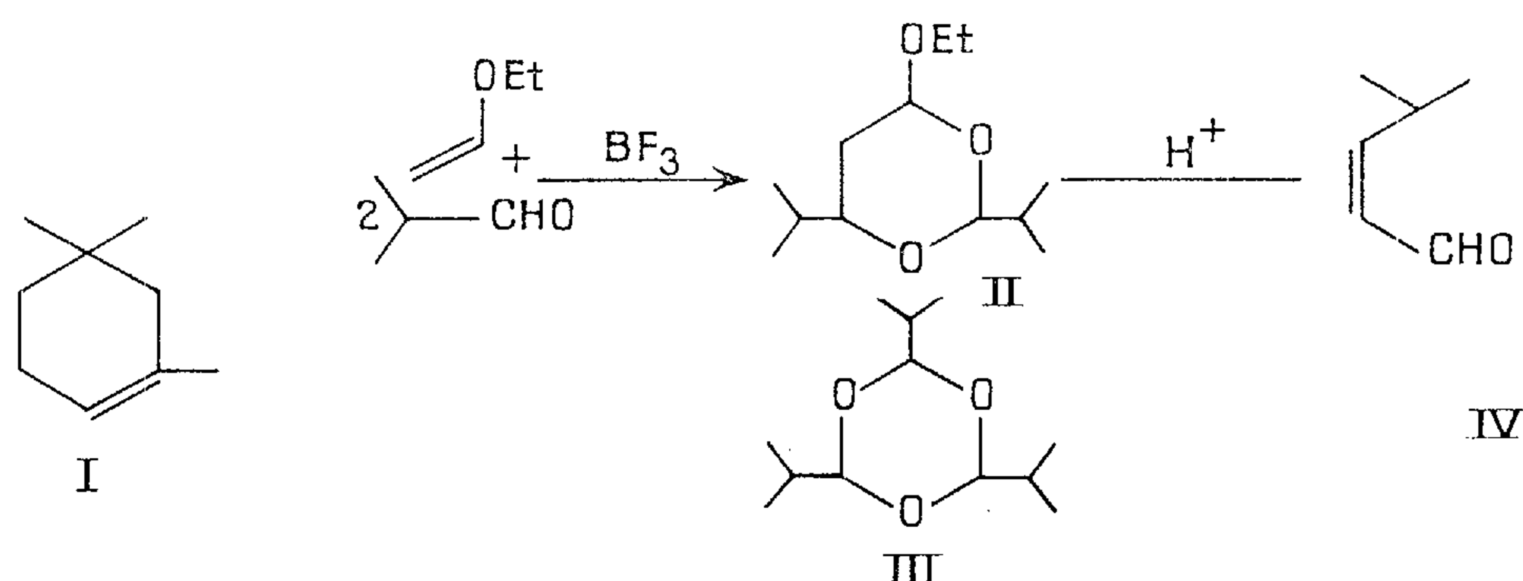
[4] R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Congr. Soc. de Pharm. du Sud de la Loire*, Toulouse, mai 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-4 pentèn-2 al et ses dérivés.* Note (*) de Mme **Yvonne Chrétien-Bessière** et M. **Henrique Leotte**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le produit de condensation de l'acrylonitrile avec une diènamine dérivée du méthyl-4 pentèn-2 al donne après hydrolyse alcaline l'acide diméthyl-5.5 cyclohexadiène-1.3 carboxylique.

Pour synthétiser des dérivés du type du cyclogéraniolène (I), nous avons préparé le méthyl-4 pentèn-2 al. Cet aldéhyde simple a été très peu étudié ([1]). Nous l'avons préparé par la méthode de Copenhaver [([2]), ([3])].



La condensation, catalysée par le trifluorure de bore, de l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle avec l'aldéhyde isobutyrique donne l'éthoxy-6 diisopropyl-2.4 dioxanne-1.3 (II). Rdt 60 %. $É_{14}$ 98°.

Analyse : $C_{12}H_{24}O_3$, calculé %, C 66,63; H 11,18; trouvé %, C 66,91; H 10,91.

Nous obtenons comme produits secondaires le trimère de l'aldéhyde isobutyrique (III) F 59° (Analyse : $C_{12}H_{24}O_3$, calculé %, C 66,63; H 11,18; trouvé %, C 66,58; H 10,94) et des fractions aldéhydiques non identifiées.

Le produit brut, débarrassé seulement du trimère de l'isobutyraldéhyde par cristallisation à froid, est hydrolysé en milieu acide acétique-acide chlorhydrique (50 : 1). Nous obtenons ainsi, avec un rendement de 60 %, le méthyl-4 pentèn-2 al (IV), $C_6H_{10}O$, $É_{14}$ 41°.

Spectre ultraviolet (alcool) : max 218,5 mμ (ε 17 800), 310 mμ (ε 36,5).

Spectre infrarouge : ν (cm⁻¹) 1 680 (C=O conj.), 1 630 (C=C conj.), 1 380 et 1 365 [C $(CH_3)_2$].

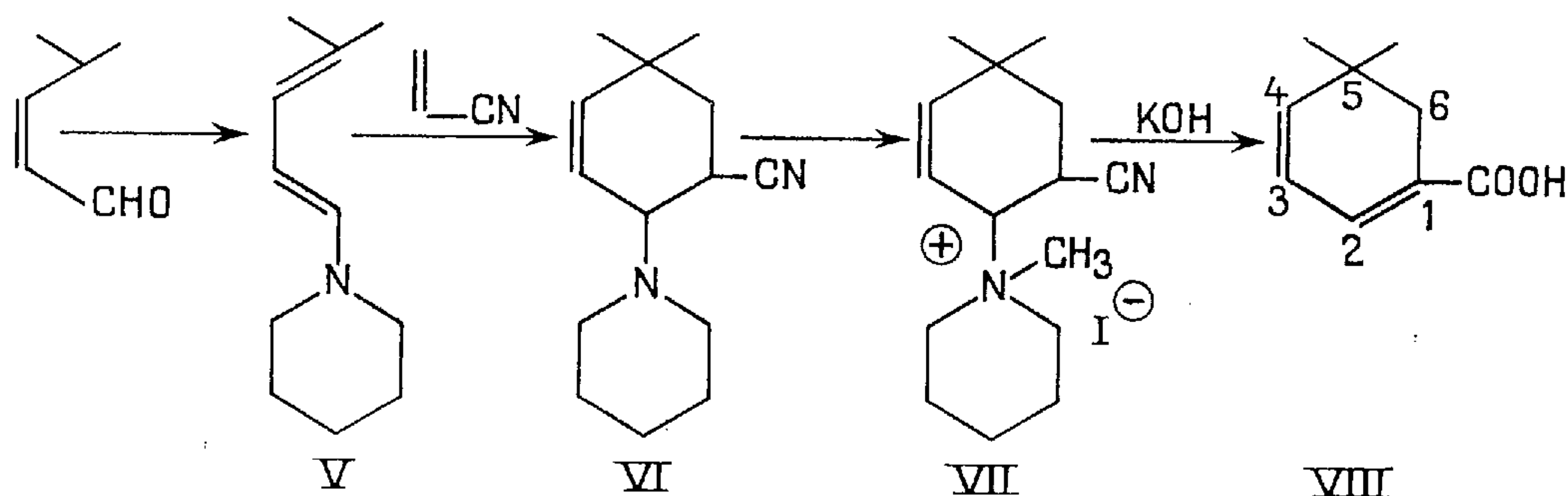
Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 188° (Analyse : $C_{12}H_{14}O_4N_4$, calculé %, C 51,79; H 5,07; N 20,14; trouvé %, C 51,96; H 5,15; N 20,26). Spectre ultraviolet : max 273 mμ (ε 26 800).

A partir du méthyl-4 pentèn-2 al, selon la technique de Mannich [([4]), ([5])], nous préparons le pipéridino-1 méthyl-4 pentadiène-1.3 (V) avec un rendement de 80 %. $É_{0,035}$ 51°.

Analyse : $C_{11}H_{19}N$, calculé %, C 79,94; H 11,59; trouvé %, C 80,16; H 11,58.

Spectre ultraviolet (alcool) : max 273 mμ (ε 20 600).

Spectre infrarouge : ν (cm⁻¹) 1 645, 1 615 (C=C—C=C).



La condensation de cette diènamine avec l'acrylonitrile donne après purification (passage par le chlorhydrate) le cyano-1 pipéridino-2 diméthyl-5.5 cyclohexène-3 (VI), $C_{14}H_{22}N_2$. $É_{0,035}$ 86°. Rdt 70 %.

Spectre infrarouge : ν (cm⁻¹) 2 240 (C≡N), 1 360 et 1 380 [C (CH_3)$_2$].

Par traitement alcalin de l'iodométhylate (VII), $F_{déc}$ 220°, (Analyse : $C_{15}H_{25}N_2I$, calculé %, C 50,03; H 6,99; N 7,77; trouvé %, C 50,02; H 7,10; N 7,92) nous préparons directement l'acide diméthyl-5.5 cyclohexadiène-1.3 carboxylique (VIII). F 88°.

Analyse : $C_9H_{12}O_2$, calculé %, C 71,02; H 7,95; trouvé % C 70,93; H 7,82.

Spectre ultraviolet (alcool) : max 287 mμ (ε 7 700).

Spectre infrarouge : ν (cm⁻¹) 1 680 (C=O conj.), 1 640 et 1 575 (C=C—C=C), 1 380 et 1 365 [C (CH_3)$_2$].

La structure de l'acide a été confirmée par résonance magnétique nucléaire : (cycles/seconde) 63, 6 protons du groupe gemdiméthyle; 143, 2 protons sur C_6; multiplet centré à 357, 2 protons vinyliques de C_3 et C_4; 425, 1 proton vinylique sur C_2; et le proton de l'acide à 770.

En conséquence, l'adduct de l'amine diénique avec l'acrylonitrile a effectivement la formule (VI), ce qui est conforme au résultat obtenu par Hünig ([5]) dans une série voisine.

Nous continuons l'étude des synthèses diéniques pour obtenir des isomères de dérivés terpéniques.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) H. Schinz et A. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1953; J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.*, 45, 1956, p. 4237; M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246.

([2]) J. W. Copenhaver, U. S. Pat. n° 2.543.312, 27 février 1951.

([3]) R. I. Hoaglin, D. C. Kubler et R. E. Leech, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3069.

([4]) R. Dulou, E. Elkik et A. Veillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 967.

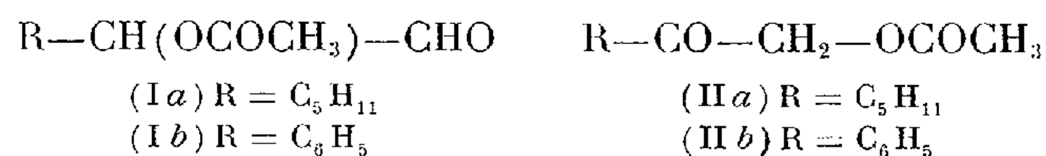
([5]) S. Hünig et H. Kahanek, *Ber.*, 90, 1956, p. 238.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQNE. — *Transposition d'acétoxyaldéhydes en acétoxycétones.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Riehl**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les α-acétoxyaldéhydes à chaîne normale peuvent s'obtenir par transposition des acétoxy-1 époxydes-1.2 et s'isomérisent en acétoxy-1 cétones-2.

Dans une précédente Communication ([1]), nous avons montré que l'action d'un acétate sur un aldéhyde α-halogéné à chaîne normale ne conduisait pas à l'acétoxyaldéhyde attendu (I), mais à l'acétoxycétone isomère (II). L'identification avait été faite par des préparations indépendantes des composés (I *a*) et (II *a*).

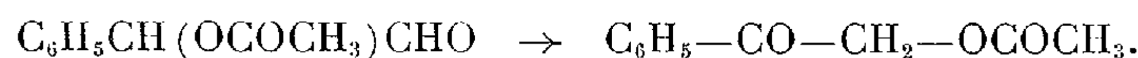


$$\mathrm{R{-}CH(OCOCH_3){-}CHO} \qquad \mathrm{R{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3}$$

(I *a*) $R = C_5H_{11}$ (II *a*) $R = C_5H_{11}$

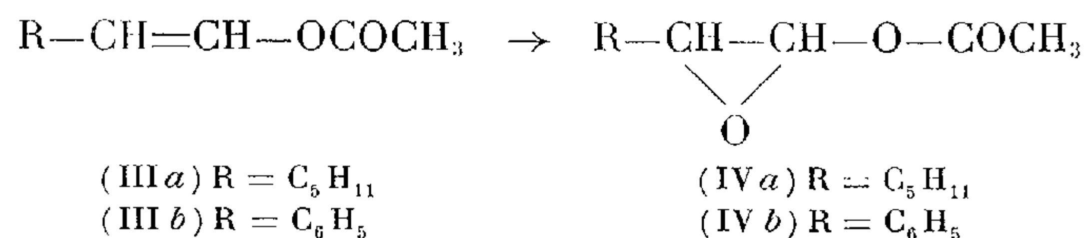
(I *b*) $R = C_6H_5$ (II *b*) $R = C_6H_5$

De nouvelles expériences ont permis de généraliser la réaction anormale par son application à l'aldéhyde phénylacétique chloré, qui conduit à l'acétoxyacétophénone (II *b*) déjà connue ([2]). Mais dans ce cas, la tentative de préparation de l'acétoxyaldéhyde (I *b*) par action du tétracétate de plomb sur l'aldéhyde phénylacétique a échoué. A sa place, nous avons obtenu la même acétoxycétone. Il est difficile d'admettre que le produit primaire de l'action du tétracétate soit autre chose que l'acétoxyaldéhyde. On est donc amené à penser à une isomérisation de l'aldéhyde en cétone :



$$\mathrm{C_6H_5CH(OCOCH_3)CHO} \rightarrow \mathrm{C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3}.$$

Une pareille transposition a pu être effectivement prouvée dans deux exemples, grâce à une suite de réactions partant d'époxydes (IV). La formation transitoire d'intermédiaires époxydiques avait été envisagée [([1]), ([3])] dans différentes attaques nucléophiles des halogénoaldéhydes.

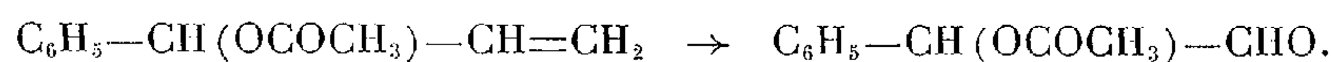


$$\mathrm{R{-}CH{=}CH{-}OCOCH_3} \rightarrow \mathrm{R{-}CH{-}CH{-}O{-}COCH_3}\ (\text{époxyde, pont O})$$

(III *a*) $R = C_5H_{11}$ (IV *a*) $R = C_5H_{11}$

(III *b*) $R = C_6H_5$ (IV *b*) $R = C_6H_5$

Par l'action d'un peracide sur un acétate d'énol (III), nous avons réussi à préparer les époxydes (IV), en évitant toute élévation de température. Une distillation sous pression réduite permet de les isoler et de les caractériser. Ils subissent facilement une isomérisation thermique, et l'on obtient les acétoxyaldéhydes [(I *a*) et (I *b*)], identifiés par l'ensemble de leurs propriétés ([1]). Dans l'exemple (IV *b*), l'isomérisation est tellement facile que cet époxyde n'a pu être isolé que mélangé d'aldéhyde (I *b*). Celui-ci a été comparé avec le produit obtenu indépendamment par ozonolyse du phényl-3 acétoxy-3 propène, suivie d'hydrogénation :



$$\mathrm{C_6H_5{-}CH(OCOCH_3){-}CH{=}CH_2} \rightarrow \mathrm{C_6H_5{-}CH(OCOCH_3){-}CHO}.$$

Ces aldéhydes acétoxylés subissent effectivement la transposition envisagée par chauffage en milieu basique (acétate de sodium dans l'acide acétique). On obtient les mêmes acétoxycétones [(II *a*) et (II *b*)] que nous avaient fournies les chloraldéhydes dans le même milieu.

Ainsi nous étayons l'hypothèse d'une formation initiale d'un dérivé époxydé peu stable. Cet époxyde conduit par une première transposition à l'aldéhyde, lequel peut subir une nouvelle isomérisation en cétone.

Le parallélisme est remarquable entre deux réactifs nucléophiles, anion acétate et amine secondaire. Avec ce dernier, on a en effet démontré [4] que le produit stable final était une aminocétone à la place de l'aminoaldéhyde attendu et l'on a envisagé une formation intermédiaire d'époxyde [3]. On a montré tout récemment [5] que l'aminoaldéhyde, assez peu stable pour que jusqu'ici aucune méthode n'ait réussi à l'isoler, constituait cependant une étape transitoire avant la formation d'aminocétone.

Ainsi se trouve confirmée et amplifiée cette remarquable transposition d'aldéhydes en cétones, du type R—CHX—CHO → R—CO—CH_2X, avec X = amine, acétoxy, sulfure [6], dans l'ordre des stabilités croissantes pour le type aldéhyde.

α-acétoxyacétophénone (II *b*) :

1° à partir du chloroaldéhyde : préparation d'après [1] F 48-49° (ligroine), bibliographie [2] F 48-49°.

2.4-D. N. P. H. : F 188-190°; N %, calculé 15,64; trouvé 15,61;

2° à partir de l'aldéhyde et de tétracétate de plomb [d'après [1]] F 48-49°, épreuve du mélange avec l'échantillon précédent sans dépression.

2.4-D. N. P. H. : F 188-190°, mélange sans dépression. Les spectres infrarouges des deux échantillons sont superposables. Spectre de résonance magnétique nucléaire en accord avec une structure cétonique [7].

α-acétoxyphénylacétaldéhyde (I *b*), $C_{10}H_{10}O_3$. — L'alcool phénylallylique est préparé à partir d'acroléine et de bromure de phénylmagnésium. Acétylation par CHCOCl dans la pyridine. L'ozonolyse est faite dans l'acétate d'éthyle anhydre. Hydrogénation en présence de Pd sur CO_3Ca. $É_{0,8}$ 92-93°, ne cristallise pas à température ambiante.

2.4-D. N. P. H. : F 121°. Spectre de résonance magnétique nucléaire en accord avec une structure aldéhydique [7].

Acétates d'énol (III). — Déjà connus, préparés à partir d'aldéhyde et d'anhydride acétique, en présence d'acétate de potassium.

Époxy-1.2 *acétoxy*-1 *heptane* (IV *a*), $C_9H_{16}O_3$. — 10 g d'acétate d'énol sont traités par 12 g d'acide *p*-nitroperbenzoïque en suspension dans 50 ml de $CHCl_3$ anhydre, en agitant magnétiquement et en refroidissant par de l'eau glacée. L'addition (goutte à goutte) terminée, on enlève le bain et continue l'agitation à température ambiante pendant 8 h (test négatif au papier ioduré-amidonné). On essore sur buchner, lave au carbonate de sodium dilué et sèche sur SO_4Na_2. On chasse le solvant sous vide partiel, puis on distille : $É_{11}$ 100-102°.

Spectre ultraviolet : absence de bande due au carbonyle; spectre de résonance magnétique nucléaire en accord avec l'époxyacétate.

Époxy-1.2 *acétoxy*-1 *phényl*-2 *éthane* (IV *b*), $C_{10}H_{10}O_3$. — Même préparation. Réaction complète après 4 h. $É_{0,3}$ 82°. Le spectre de résonance magnétique nucléaire montre qu'il s'agit d'un mélange époxyde-aldéhyde.

Isomérisation thermique. — Chauffage des époxydes pendant 1 h dans l'oxyde de butyle à l'ébullition. Évaporation du solvant sous vide, distillation.

Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire des produits obtenus sont superposables avec ceux d'échantillons d'acétoxyaldéhydes authentiques.

Isomérisation basique. — Chauffage des acétoxyaldéhydes dans l'acide acétique à reflux,

en présence d'acétate de potassium, pendant 10 h. On verse ensuite dans un excès d'eau, extrait à l'éther et sèche. Après isolement, les constantes et les spectres des produits obtenus sont identiques à ceux d'échantillons d'acétoxycétones authentiques.

La structure de tous ces produits a été confirmée par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire (7).

(*) Séance du 16 juillet 1962.

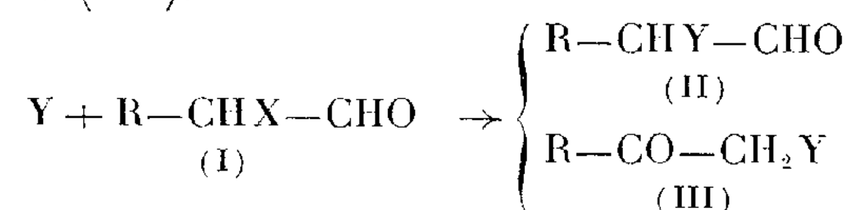
(1) RIEHL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4174.
(2) BRADLEY, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1317.
(3) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 657.
(4) KIRRMANN, FREYMANN et DUHAMEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1238.
(5) DUHAMEL et CANTACUZÈNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962 (sous presse).
(6) KIRRMANN, VIO, CANTACUZÈNE et MARTIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 728.
(7) RIEHL et LEHN, Expériences inédites.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*
et *Institut de Chimie de Strasbourg*.)

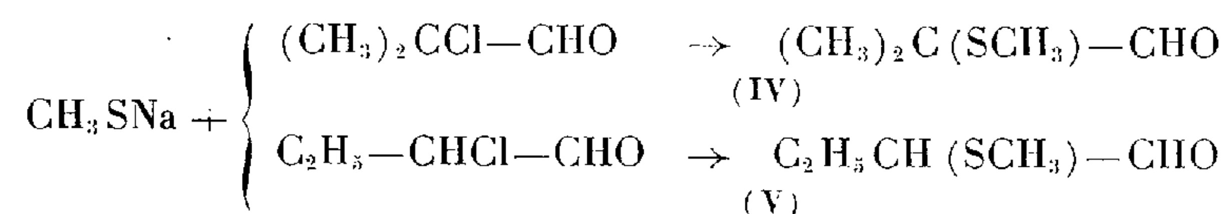
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de méthylthioaldéhydes en méthylthiocétones*. Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Lino Vio**, **Jean Cantacuzène** et Mlle **Maryvonne Martin**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action du mercaptide de sodium sur des α-chloroaldéhydes permet d'isoler des α-(méthylthio)aldéhydes, qu'un chauffage en milieu acide transpose en méthylthio-1 cétones-2 lorsque la chaîne est linéaire.

On sait que l'action des réactifs nucléophiles sur les aldéhydes α-halogénés (I) non ramifiés conduit facilement à des dérivés anormaux [1]. Ainsi, à la place des aldéhydes substitués (II) on isole dans certains cas les cétones isomères (III).



La structure (III) a été démontrée lorsque Y est l'anion acétate [2] ou une molécule d'amine secondaire [3]. Il nous a paru utile d'étendre ces études aux réactifs sulfurés, en particulier à l'anion méthylmercaptide $CH_3S^{(-)}$, dont le pouvoir nucléophile est souvent très élevé. On obtient sans difficulté des produits de substitution. Ceux-ci répondent à la structure normale (II), non seulement dans le cas des chaînes ramifiées (IV), mais aussi avec des chaînes normales (V).



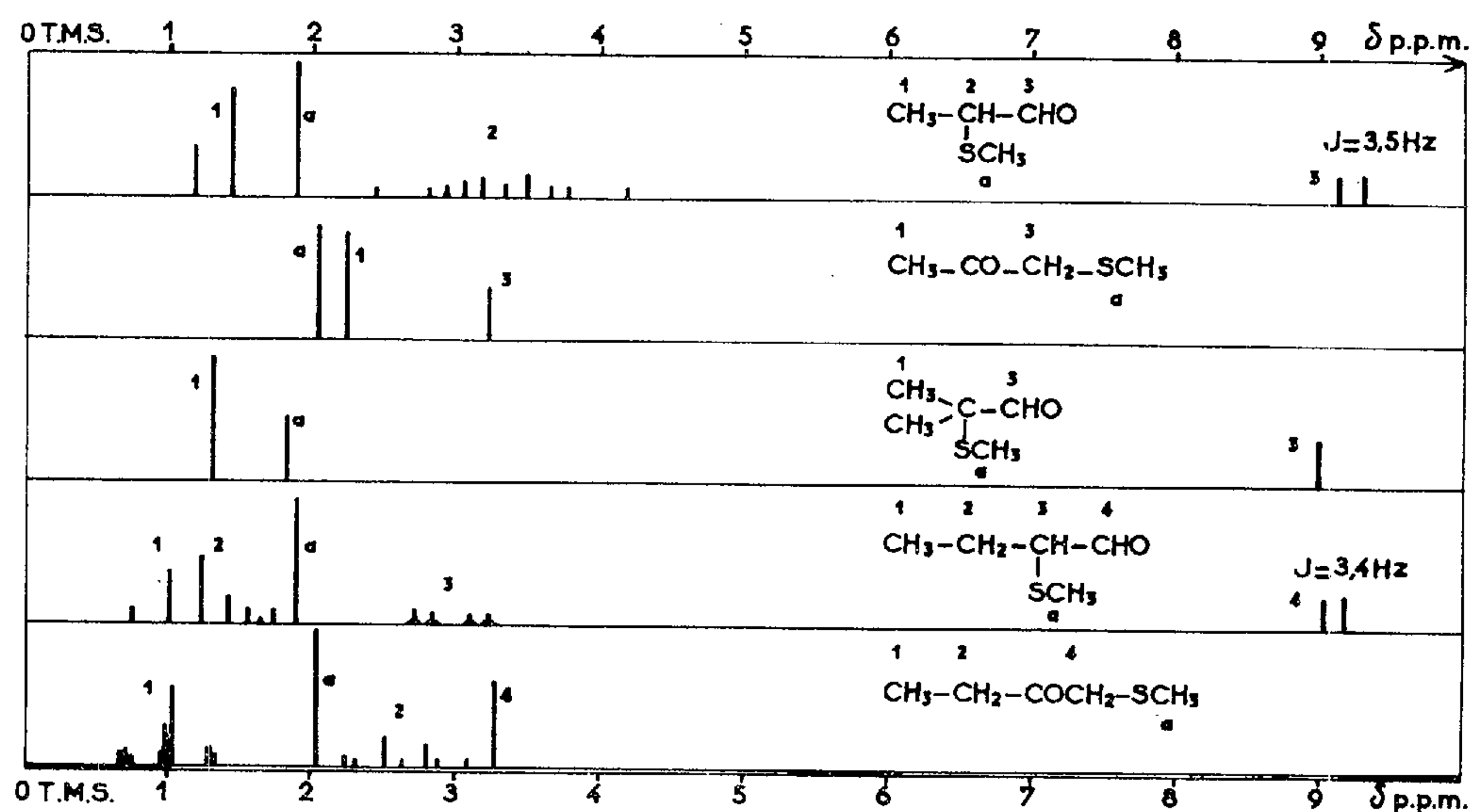
Leur structure est démontrée [4] par l'analyse élémentaire, par la formation de dinitrophénylhydrazones (DNPH) qui ne présentent aucune tendance à former des osazones, et par l'existence d'un hydrogène aldéhydique, mis en évidence de façon irréfutable par sa fréquence infrarouge ($2\,712\ cm^{-1}$) et par son déplacement chimique (environ 9.10^{-6} par rapport au tétraméthylsilane) en résonance magnétique nucléaire [5].

Ces dérivés sulfurés forment actuellement le seul exemple d'une substitution sans équivoque de (I) vers (II). La structure assez stable de ces aldéhydes ne l'est pourtant pas totalement. L'α-(méthylthio) propanal et l'α-(méthylthio)*n*-butanal subissent une transposition (II) → (III) vers la structure cétonique sous l'influence d'un milieu acide à chaud. Nous avons pu isoler dans chaque cas un produit isomère, de point d'ébullition plus élevé, possédant une dinitrophénylhydrazone propre et ayant perdu les fréquences aldéhydiques en infrarouge et en résonance. Dans le cas de l'α-(méthylthio) propanal, le produit de transposition se révèle identique

à la méthylthioacétone, déjà connue ([6]), et que nous avons repréparée à partir de la chloracétone. Nous donnons dans le tableau les caractéristiques générales des produits soufrés préparés; dans la figure nous détaillons les spectres de résonance magnétique nucléaire de ces composés ([7]).

				Spectres d'absorption			
				infrarouges (cm^{-1}) (solvant CCl_4) H–C=O		ultraviolets λ_{max} (mμ) (solvant C_6H_{12}) –S–C–C=O	
	É (°C/mm).	n_D^{22}.	Fusion (°C). DNPH.	ν_{C-H}.	$\nu_{C=O}$.	λ_{max} ε.	λ_{max} ε.
$CH_3CH(SCH_3)-CHO$	37/16	1,4720	155	2712	1718 et 1722 (ép.)	λ = 248 ε = 1023	λ = 303 ε = 267
$CH_3-CO-CH_2-SCH_3$	53/20	1,4714	111	–	1712	λ = 243 ε = 401	λ = 300,5 ε = 226
$(CH_3)_2-C(SCH_3)-CHO$	141/760	1,4653	142	2712	1712	λ = 248 ε = 1090	λ = 298 ε = 265
$C_2H_5-CH(SCH_3)-CHO$	55/20	1,4692	121	2712	1717 et 1723 (ép.)	λ = 248 ε = 954	λ = 303 ε = 240
$C_2H_5-CO-CH_2-SCH_3$	64/19	1,4691	106	–	1713	λ = 243 ε = 394	λ = 299 ε = 244

Nous concluons que l'isolement habituel d'un dérivé de type (III) à la place d'un aldéhyde (II) résulte de l'instabilité plus ou moins grande de ce dernier. Nous généralisons ainsi l'observation récente ([8]) d'après laquelle



l'action des amines conduit effectivement dans une phase préalable à des α-aminoaldéhydes, mais que ceux-ci sont trop instables pour être isolables et se transposent spontanément en aminocétones. Nous pouvons donc écrire de façon générale : $RCHY-CHO \rightarrow RCOCH_2Y$, avec Y = amine, acétoxy ([9]), sulfure, dans l'ordre des stabilités croissantes pour le type aldéhyde.

Préparation des α-(méthylthio)aldéhydes. — A une suspension de CH_3SNa dans l'éther anhydre on ajoute doucement à température ordinaire, la quantité correspondante d'aldéhyde chloré dissous dans de l'éther anhydre. Après la fin de l'addition, on filtre ClNa formé. On évapore l'éther et distille sous pression réduite l'α-(méthylthio)aldéhyde.

Isomérisation (II) → (III). — On chauffe à reflux dans le dioxanne sec, en présence d'une goutte d'acide sulfurique pur, l'aldéhyde à isomériser. Après 3 h de chauffage, on chasse le dioxanne et distille sous vide l'α-(méthylthio)cétone de transposition.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) A. Kirrmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 657.

(2) J.-J. Riehl, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4174.

(3) A. Kirrmann, R. Freymann et P. Duhamel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1238.

(4) A. Kirrmann, J. Cantacuzène et L. Vio, *Revue de Chimie* (Bucarest), 1962 (sous presse).

(5) M. Martin et J. Cantacuzène, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1216.

(6) C. K. Bradsher et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1954, p. 114.

(7) Appareil Trüb-Trauber à 25 MHz. Bandes latérales. Repère interne T. M. S.

(8) P. Duhamel et J. Cantacuzène, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962 (sous presse).

(9) J.-J. Riehl, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 725.

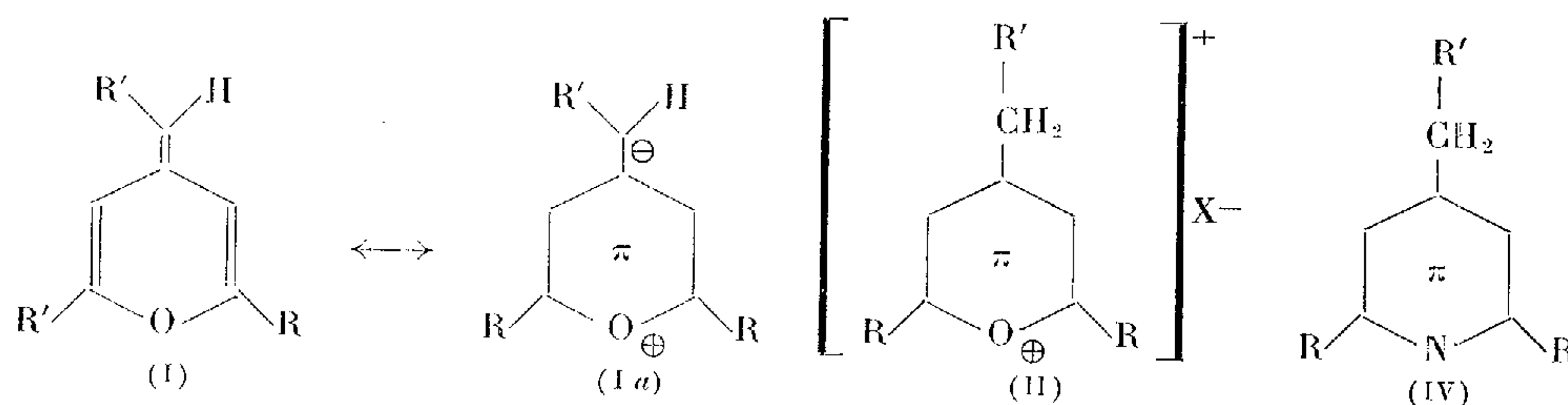
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des produits résultant de l'action d'acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les acyldiazométhanes.* Note de Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Henri Moureu.

La structure des produits basiques de la réaction des acylméthylènetriphénylphosphoranes avec les acyldiazométhanes est établie par analyse fonctionnelle et dégradation. Les produits sont des méthylène-4-pyranes dont les substituants en 2 et 6 proviennent des P-ylènes et le substituant du méthylène des diazocétones. Ces composés peuvent être considérés comme des anhydrobases des sels de diaryl-2.6-benzyl-4-pyrylium.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit deux produits basiques résultant de l'action du benzoylméthylènetriphénylphosphorane et du *p*-bromobenzoylméthylènetriphénylphosphorane sur le benzoyldiazométhane, de formule générale $(R)_2$ (R′) (C_6H_3O) où R-aryle provenant du phosphorane et R′-aryle provenant de la diazocétone. Nous avons, depuis, préparé deux autres composés provenant du *p*-bromobenzoyldiazométhane [2].

Nous avons déterminé la structure des composés de cette série qui sont des dérivés trisubstitués de 4-méthylènepyrane (I)



Les arguments qui nous permettent cette affirmation sont les suivants :

1° L'action des acides forts, comme il l'a été déjà signalé [1], donne des sels qui ne sont autres que les sels de diaryl-2.6-benzyl-4-pyrylium (II). Ceci explique la disparition des fréquences à 1 667 cm^{-1} pour le produit (I A), et à 1 664 cm^{-1} pour le produit (I C) du spectre infrarouge. Nous avions auparavant attribué ces fréquences à l'existence de groupements carbonyles cétoniques conjugués. Les extinctions dans la région en litige pourraient être attribuées au système des doubles liaisons conjuguées du système (I). Les composés n'absorbent pas dans cette région, par contre on relève dans la région 1645-1639 et 1528-1525 cm^{-1} des bandes qui seraient, selon Balaban [3], caractéristiques des vibrations aromatiques des sels de pyrylium.

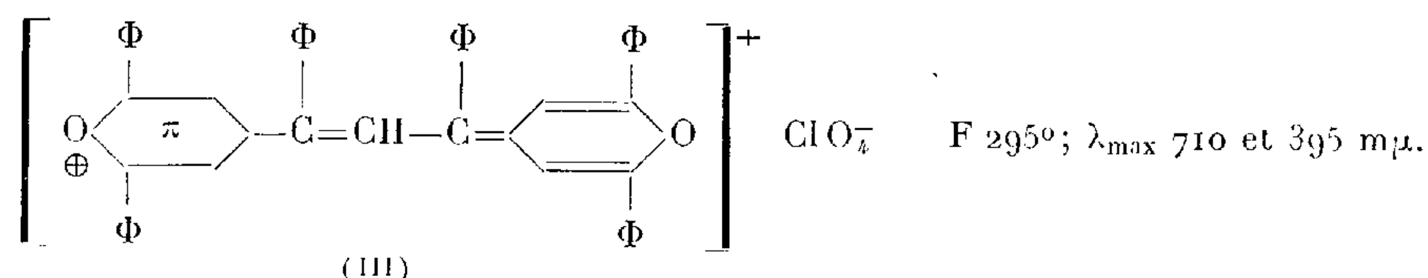
Pour prouver chimiquement l'existence du méthylène actif dans le produit (II), nous avons effectué la synthèse d'une pyrylocyanine (III), (verte en solution) à partir du perchlorate (II A), par l'action de l'orthoformiate d'éthyle, dans l'anhydride acétique en présence de pyridine [4].

TABLEAU I.

	Pyranes (I).					Perchlorates (II).		Pyridines (IV).	
	R.	R'.	Formule brute.	F (°C).	Caractéristique spectrale.	F (°C).	Caractéristique spectrale.	F (°C).	Caractéristique spectrale.
A (*)..........	C_6H_5	C_6H_5	$C_{24}H_{18}O$	140	I. R. : 1 667 cm^{-1} λ_{max} : 355 mμ (EtOH)	220	I. R. : 1 639 cm^{-1} 1 528 » λ_{max} : 395 mμ ($CHCl_3$)	76	I. R. : 2 914 cm^{-1} 2 846 » 1 427 »
B.............	C_6H_5	p-C_6H_4Br	$C_{24}H_{17}BrO$	195	I. R. : 1 666 cm^{-1} λ_{max} : 367 mμ ($CHCl_3$)	235	I. R. : 1 634 cm^{-1} 1 520 » λ_{max} : 399 mμ ($CHCl_3$)	109	I. R. : 2 917 cm^{-1} 2 850 » 1 430 »
C (*)..........	p-C_6H_4Br	C_6H_5	$C_{24}H_{16}Br_2O$	204	I. R. : 1 664 cm^{-1} λ_{max} : 360 mμ (EtOH)	305	I. R. : 1 634 cm^{-1} 1 520 » λ_{mxa} : 416 mμ ($CHCl_3$)	174	I. R. : 2 914 cm^{-1} 2 851 » 1 431 »
D.............	p-C_6H_4Br	p-C_6H_4Br	$C_{24}H_{15}Br_3O$	248	I. R. : 1 667 cm^{-1} λ_{max} : 370 mμ ($CHCl_3$)	250	I. R. : 1 635 cm^{-1} 1 511 » λ_{max} : 422 mμ ($CHCl_3$)	183	I. R. : 2 917 cm^{-1} 2 850 » 1 438 »

Les résultats des analyses de tous ces produits sont conformes à la théorie.

(*) (I A), *voir* composé (II); (I C) *voir* (V) dans [1].



2° L'action de l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique ([5]), sur les composés (I) ou (II) conduit à des pyridines (IV) dont les spectres infrarouges ne présentent plus de bandes dans la région 1660-1670 cm^{-1} mais possèdent des bandes caractéristiques des vibrations CH_2.

3° Comme nous l'avons déjà signalé, il est facile d'obtenir des composés (I) à partir des sels (II) par l'action des bases faibles telles que l'acétate de sodium ou le glycocolle. On sait que, dans ces conditions, les sels de pyrylium donnent généralement des pseudobases de structure dicétonique ou pyranolique dont l'analyse s'accorde avec le remplacement de l'anion par OH. La série des sels de pyrylium que nous avons étudiés échappe à cette règle. Le méthylène en position 4 perdrait, sous l'action des bases, un de ses protons mobiles, en donnant une anhydrobase (I), stabilisée par mésomérie (I-I *a*).

4° L'oxydation permanganique dans l'acétone des produits (I) permet d'isoler et d'identifier les acides R'COOH et les diaryles (R) 2.6-pyrones-4, ce qui constitue la preuve définitive de la structure (I). La di-*p*-bromophényl-2.6 pyrone-4 fondant à 285° a été caractérisée par analyse et spectres infrarouge et ultraviolet.

Ajoutons que dans une Note provisoire, Dimroth et Wolf ([6]) ont signalé une autre méthode de préparation du produit (I A), F 137-138°. Ce faible écart indique qu'il s'agit bien du même produit mais l'absence de données expérimentales et des propriétés physiques des dérivés caractéristiques ne nous a pas permis de l'identifier.

Enfin il convient de souligner que les anhydrobases (I) ne possédant pas de groupement cétonique, n'ont pas le caractère des bétaïnes énoliques comme nous l'avions supposé précédemment ([1]) mais leur caractère basique les apparente aux pyrones (I *a*).

Le tableau I groupe quelques caractéristiques physiques des produits obtenus.

La détermination de la structure des produits envisagés nous permet de réviser nos hypothèses sur le mécanisme de cette réaction, que nous étudions actuellement.

(1) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et C. Prévost, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 696.
(2) J. E. L. Erickson, J. M. Dechary et M. R. Kesling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5302.
(3) A. T. Balaban et C. D. Nenitzescu, *Revue de Chimie*, Académie de la République Populaire Roumaine, 6, 1961, p. 283.
(4) F. M. Homer, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2796; O. Riester, *Diss. Bonn.*, 1937, p. 26; R. Witzinger et P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta*, 24, 1956, p. 217.
(5) M. Siemiatycki, *Ann. Chim.*, 1957, p. 209.
(6) K. Dimroth et K. H. Wolf, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 777.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Observations au microscope électronique de quelques feldspaths perthitiques*. Note (*) de MM. **Daniel Aberdam** et **Raymond Kern**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'observation au microscope électronique de feldspaths perthitiques, par la méthode des répliques de surface nous a permis de mettre en évidence, le long de joints épitaxiques, des boucles de dislocations.

Depuis leur description par Thomson en 1843, les perthites ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier au microscope polarisant. Les exsolutions perthitiques étant souvent très fines, il a paru utile à M. Roubault d'engager l'un de nous dans une recherche à l'échelle du microscope électronique.

Nous avons étudié un certain nombre d'échantillons d'origines diverses : un microcline perthitique géant de Madagascar, des perthites extraites d'un gneiss œillé de Vegarshei (Norvège). Ici, nous nous bornons à décrire un type de perthites qui s'est avéré particulièrement simple : il s'agit d'un feldspath extrait d'une pegmatite synmigmatique de la haute vallée de l'Ardèche, mis à notre disposition par A. Weisbrod.

L'étude optique, combinée à celle de la diffractométrie X (méthode des poudres) a révélé que la matrice de ce feldspath est un monocristal d'orthose, et l'exsolution, une albite qui représente environ 20 % de la masse du feldspath. Cette albite est exprimée sous forme de « film-perthite ».

Nos observations au microscope électronique ont été faites grâce à M. R. Faivre sur l'appareil O. P. L. du Laboratoire de Physique de l'État métallique, sous la conduite de T. Baumann. La technique utilisée est celle des répliques de surface : des sections polies sont attaquées par l'acide fluorhydrique dilué; puis l'empreinte de leur surface est prise avec film de carbone évaporé sous vide (répliques négatives).

Une attaque de 5 s dans un acide à 50 % sur une section polie voisine de (010) conduit à l'aspect de la figure 1. On reconnaît un relief très accusé et une attaque préférentielle suivant une certaine direction; mais il est difficile de se prononcer sur les zones appartenant à la matrice ou à l'exsolution.

En étudiant les conditions adéquates de polissage et d'attaque (elle doit être plus douce; par exemple, 10 s dans un acide à 15 %) on arrive à distinguer (*fig.* 2 et 3) l'existence des deux phases, l'albite étant sous forme de fines lamelles parallèles dont l'épaisseur est voisine du micron.

Dans le plan (010) de l'orthose (*fig.* 2), les traces des lamelles d'albite font avec la trace du clivage (001) un angle de 107°. Dans le plan (001) de l'orthose (*fig.* 3), les traces des lamelles d'albite sont normales aux traces du clivage (010). L'étude optique à la platine de Fédorov et le



Fig. 1. — Micrographie électronique
d'une perthite attaquée 5 s dans H F à 50 %.

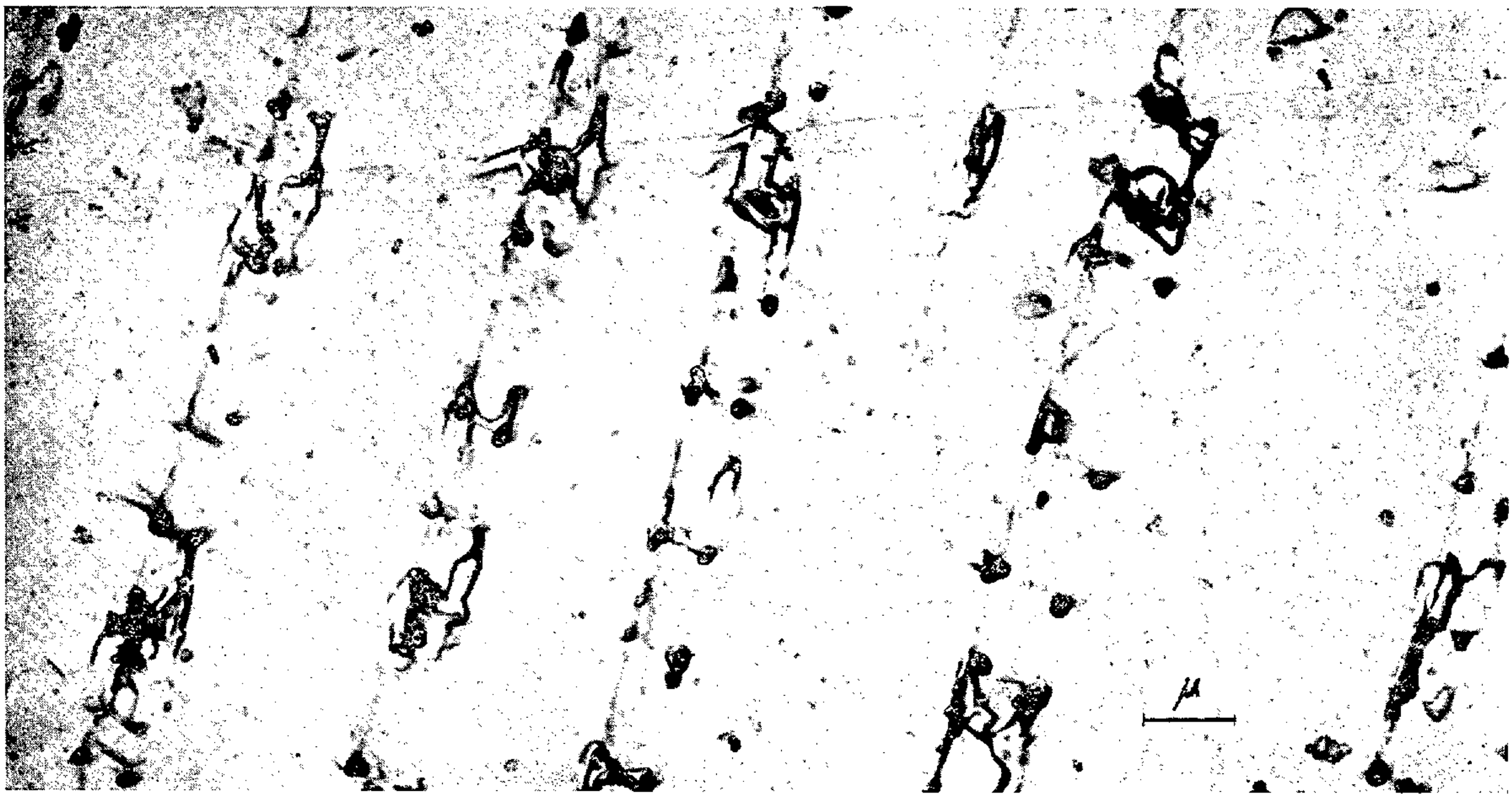


Fig. 2. — Micrographie électronique de la même perthite attaquée 20 s dans H F à 15 % sur la face (010).

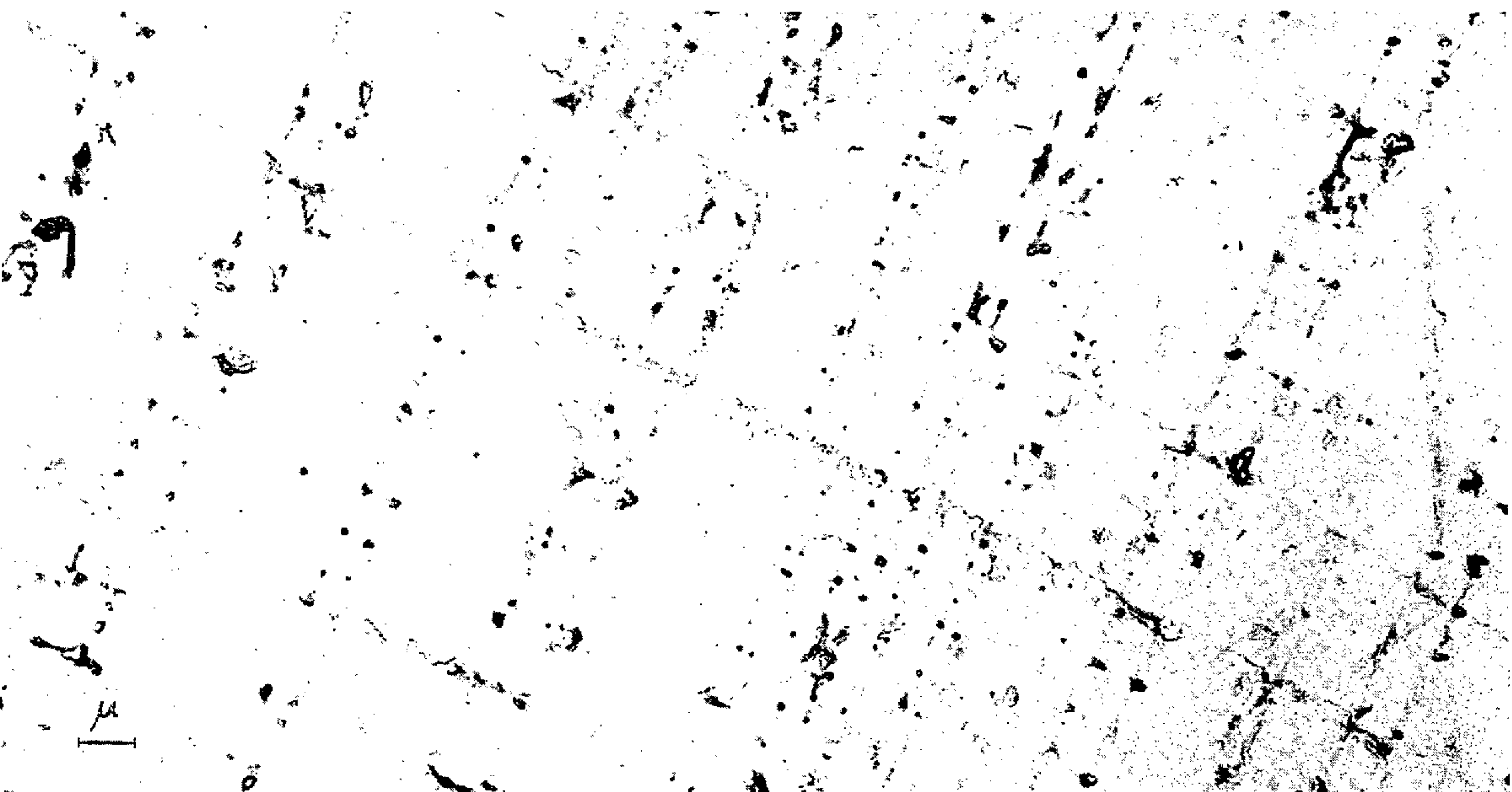
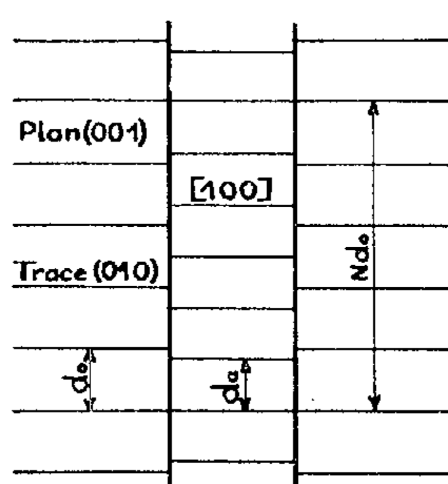


Fig. 3. — Micrographie électronique de la même perthite attaquée 10 s dans H F à 15 % sur la face (001).

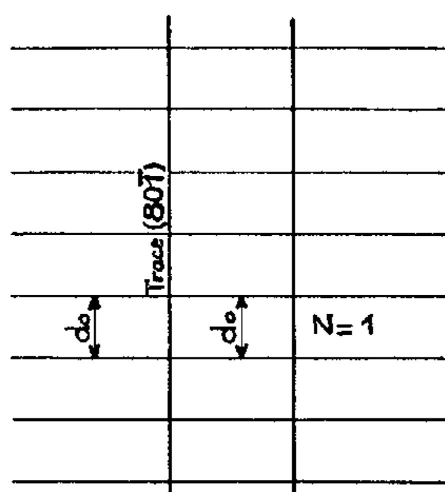
calcul à partir des données précédentes montrent que ces lamelles sont orientées dans une direction très voisine du plan $(80\bar{1})$ de l'orthose. Il s'agit là d'exsolutions tout à fait classiques et l'on peut supposer que les deux réseaux ont en commun la direction [100] et le plan (010); ainsi se trouve définie l'épitaxie entre l'orthose et l'albite dans une perthite.

Les figures d'attaques se localisent aux joints de phases; elles se groupent par paires équidistantes, rappelant des haltères. Leur équidistance est de l'ordre du micron, leur densité de 10^7 par centimètre carré. Les haltères traversent les lamelles d'albite et sont toutes parallèles à la direction [100] de l'orthose (axe $\vec{a}$).

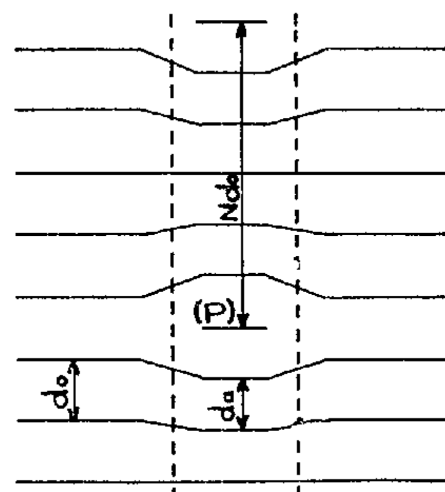
Nous interpréterons la disposition des piqûres d'attaques sur les bases précédentes, à l'aide de la théorie des dislocations. Dans la figure 4 est représentée une lamelle d'exsolution dans la matrice, orientée comme sur la figure 3, les plans réticulaires (010) de l'orthose et de l'albite sont parallèles, et normaux au plan de figure [(001) orthose], l'équidistance d_a de ces plans dans l'albite est légèrement inférieure à celle, d_0, qu'ils ont dans l'orthose. La situation indiquée sur cette figure n'est pas réelle car il n'y a « cohérence » réticulaire entre les individus que sur une période $N = d_0/(d_0 - d_a)$.



orthose albite orthose
Fig. 4.



orthose albite orthose
Fig. 5.



orthose albite orthose
Fig. 6.

L'énergie de la perthite pourrait être abaissée s'il existait une meilleure « cohérence ».

Par ailleurs (*fig.* 5), on peut supposer qu'un minimum d'énergie serait réalisé par une cohérence parfaite (N = 1). Mais cela nécessiterait une énergie de déformation élastique prohibitive pour l'exsolution.

Avec les physiciens de l'état solide, nous pouvons accepter une situation de compromis représentée sur la figure 6 : Dans la masse de l'orthose et de l'exsolution, il y a conservation respective des équidistances d_0 et d_a. Aux interfaces matrice-exsolution, il y a accommodation en chaque point des équidistances d_0 et d_a vers une valeur commune d, la contribution de chaque phase étant définie par ses constantes élastiques propres. Cette accommodation ayant ses limites, il est nécessaire d'intercaler périodiquement — $N = d_0/(d_0 - d_a)$ — dans l'exsolution un plan réti-

culaire limité (P). Ce défaut cristallin est appelé dislocation coin [*voir* par exemple [1] et [2]]. Le bord du plan additionnel est ici une boucle, vu la forme des exsolutions, et le défaut est une boucle de dislocation coin : le plan de glissement est l'interface, le vecteur de Burgers est dans le plan de figure. Les parties les plus déformées entourent le bord du plan supplémentaire; elles ont accumulé une énergie de déformation qui peut trouver sa libération dans une corrosion, d'où l'aspect observé.

La figure 2 trouve une interprétation similaire : dans le plan du cliché (010) la trace des boucles de dislocation est suivant [100]. La « cohérence » a lieu suivant les plans (001) des deux phases. La situation est cependant plus complexe que précédemment, car les plans (001) ont non seulement des équidistances d'_0 et d'_a différentes, mais ils sont légèrement désorientés bien qu'en zone suivant [100]. Ceci entraîne des boucles de dislocation de type intermédiaire entre les types coin et vis : le plan de glissement reste l'interface, mais le vecteur de Burgers n'est plus dans le plan de figure.

Les boucles de dislocation sont bien connues le long de joints de grains; il nous semble que leur mise en évidence le long de joints épitaxiques est originale. Nous pensons pouvoir confirmer cette interprétation en effectuant une vérification entre la périodicité des boucles et l'équidistance des plans responsables de la « cohérence ».

(*) Séance du 25 juin 1962.

(1) J. FRIEDEL, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.
(2) W. T. READ Jr, *Dislocations in Crystals*, Mc Graw-Hill, New-York, 1953.

(*Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques, Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de poudingues à la base du minerai de fer ordovicien dans le synclinal de Ranville.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Francis Doré** et **Pierre Juignet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une série de forages implantés dans le synclinal de Ranville a montré que le minerai de fer ordovicien repose directement sur le Grès feldspathique cambrien par l'intermédiaire d'un poudingue discontinu. Il y a lacune du Grès armoricain.

Dans une Note précédente ([1]), nous donnions les premiers résultats de recherches géophysiques et géologiques ayant abouti à la découverte du synclinal cambro-silurien de Ranville, situé entre Caen et la mer, et masqué par la couverture jurassique. Comme dans les synclinaux du Sud de Caen, une couche de minerai de fer oolithique existe à la base des Schistes à Calymènes (Llanvirn), mais, dans le synclinal de Ranville, elle repose directement au-dessus du Grès feldspathique cambrien.

Nous pouvons maintenant, à la suite des forages de Bavent I et II, Touffréville I et IV et Bures I et III, tous situés sur le flanc sud du synclinal, préciser les caractères du contact entre le minerai et son substratum.

Dans les forages de Touffréville I, Bures III et Bavent I, le passage se fait par l'intermédiaire d'un poudingue à galets de grès feldspathique; par contre, dans les forages de Bures I, Bavent II et Touffréville IV, le minerai repose sans transition sur le sommet des mêmes grès.

Les poudingues de base du minerai, classés par importance décroissante, présentent les caractères suivants :

Touffréville I. — Sur le grès feldspathique rose à intercalations de psammites jaunes, repose un banc de poudingue d'une épaisseur de 1,90 m. Il est constitué par des galets de grès assez peu roulés et de taille variable, certains dépassant 20 cm, et des plaquettes de psammites diversement émoussées : ces matériaux sont empruntés directement au substratum sous-jacent. Le ciment est peu abondant car les galets sont très proches les uns des autres : c'est un grès sombre qui, vers le sommet, contient quelques grosses oolithes ferrugineuses inconnues dans la couche de minerai proprement dite. Au-dessus de ce poudingue, le minerai, habituellement chlorito-carbonaté, débute par une mince couche d'hématite.

Bures III. — Le grès feldspathique est ici plus grossier. Le poudingue qui le surmonte sur 95 cm est formé par des galets de composition identique mais plus roulés qu'à Touffréville I; le ciment arkosique est plus abondant. Immédiatement au-dessus du poudingue, un horizon de grès schisteux noir « bioturbé » ([2]) amorce un type de sédimentation fréquent dans les Schistes à Calymènes, troublé seulement par quelques rares galets de grès feldspathique. Puis le minerai débute par de l'hématite oolithique bioturbée.

Bavent I. — Les couches supportant le poudingue sont formées de grès

blancs verdâtres, feldspathiques, à grain fin. Le poudingue a 25 cm d'épaisseur et les galets sont constitués par les grès verts sous-jacents; il existe d'ailleurs un passage progressif entre le mur fendillé, les fragments anguleux qui s'en détachent à peine et ceux qui sont déjà émoussés. Le ciment abondant est formé de grands rhomboèdres de sidérose parfois disposés en zones concentriques, d'aspect concrétionné, évoquant certaines figures dues à l'activité des Algues. Au-dessus de ce poudingue, le minerai débute sous forme d'oolithes de sidérose hématisée à ciment de sidérose claire.

Dans les forages suivants, le poudingue est absent et le minerai repose directement à la surface du grès feldspathique :

Bures I. — La surface du grès feldspathique ne porte pas de placages de galets, mais elle présente cependant des fissures minces témoignant d'un début de démantèlement et remplies de minerai oolithique chlorito-carbonaté comme la couche immédiatement supérieure.

Bavent II. — Le minerai chlorito-carbonaté repose sur le grès feldspathique selon une surface bien délimitée, légèrement ondulée.

Touffréville IV. — Le contact du minerai, formé d'hématite, avec le grès feldspathique, s'effectue par une surface listrique.

Ainsi, dans cette partie du flanc sud du synclinal de Ranville, la présence d'un poudingue d'épaisseur variable entre le grès feldspathique cambrien et le minerai (Llanvirn) témoigne de la lacune du Grès armoricain (Arenig). Cette lacune ne se limite d'ailleurs pas à ce synclinal, elle existe également dans la partie occidentale du synclinal de May.

De cette étude du passage du Cambrien à l'Ordovicien dans la région de Bavent-Bures on peut déduire qu'il s'est produit une *émersion du Grès feldspathique à la fin du Cambrien*, accompagnée d'une cimentation et probablement suivie par une altération d'importance variable. Le retour de la mer à l'Ordovicien moyen s'est effectué sur une surface inégale comportant des plate-formes d'abrasion dégagées de tout sédiment meuble, et séparées par des cuvettes où se sont accumulés les galets arrachés au socle et le sable provenant de zones altérées. Le minerai oolithique repose sur cette surface irrégulière, mais, en quelques points, un sédiment vaseux avec fouisseurs peut l'avoir précédé. Ces derniers persisteront d'ailleurs dans le matériel ferrugineux.

Ces faits indiquent que le minerai rencontré dans la région étudiée s'est déposé sur la frange littorale d'une ride émergée. Dans presque tous les cas, il constitue le *premier dépôt lors du retour transgressif de la mer au Llanvirn*. Ces renseignements apportent donc des précisions sur la paléogéographie au Llanvirn ainsi que sur les conditions qui ont présidé au dépôt du minerai de fer.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) L. Dangeard, F. Doré et M. Rioult, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3225.

(2) L. Dangeard et M. Rioult, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 270-276.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge du Flysch dans la région du Biot (Haute-Savoie, France)*. Note (*) de M. **Christian Caron**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La découverte de Foraminifères crétacés dans des calcaires fins du Plattenflysch de la région du Biot permet de préciser l'âge de ce dernier, et de le séparer du Flysch tertiaire sous-jacent et donc des Médianes.

Dans les Préalpes du Chablais, au Sud de Thonon, la Dranse de Morzine traverse, entre Gys et Saint-Jean-d'Aulph, une large zone de Flysch. Celle-ci, jusqu'ici rattachée à la Nappe des Préalpes Médianes, sépare les plis des Médianes au Nord, du front de la Nappe de la Brèche au Sud.

Observations. — L'étude de la région du Biot, sur la rive droite de la Dranse (feuilles de Thonon et de Samoëns au 1/50 000e), nous a montré de bas en haut la superposition suivante. Au Malm du mont Ouzon et à sa couverture de « couches rouges » (d'âge crétacé supérieur-paléocène, montant au plus jusqu'à l'Yprésien) fait suite vers le Sud - Sud-Est un Flysch schisto-gréseux. Celui-ci débute par une mince semelle de schistes argileux foncés (rouges et surtout noirs) renfermant des lentilles de grès. Au-dessus, ces schistes deviennent rapidement marneux, beiges, et forment des niveaux d'épaisseur variable où s'intercalent des bancs continus de grès fins à moyens. Plus haut, ces grès sont remplacés par des assises épaisses de grès grossiers à microbréchiques renfermant des fragments de « couches rouges ». La présence de Lithothamniées, Nummulites, Rupertiidés, Rotalidés et surtout d'*Asterodiscus* et de *Fabiania* (faune trouvée dans les grès microbréchiques en X = 931,25; Y = 151,65) permet d'attribuer à une partie de ce Flysch un âge au moins lutétien supérieur terminal (dét. M. Neumann) (1). L'extrême sommet du Flysch n'est pas daté. Avec H. Badoux (2), nous rattachons ce Flysch schisto-gréseux aux Médianes (19).

Il supporte une épaisse série de Flysch à dominance calcaire, à Helminthoïdes, à faciès comparable à celui du Plattenflysch tel qu'il est décrit dans les Préalpes romandes : il est constitué d'une alternance régulière et monotone de grès, de calcaires et de schistes marneux, l'un de ces termes pouvant parfois présenter une certaine prédominance.

Jusqu'ici, les niveaux détritiques seuls s'étant révélés fossilifères, l'âge de ce Flysch à Helminthoïdes (considéré comme une masse unique) et son appartenance tectonique étaient discutés. Certains auteurs, tenant compte de la conservation et de l'homogénéité de la faune maestrichtienne récoltée dans les grès attribuent au Flysch un âge crétacé supérieur : P. Bieri (3), F. Delany (4), J. Klaus (5), E. Twerenbold (6) et H. Guillaume (7) le détachent de la Nappe des Médianes et le rattachent [(3), (4), (6), (7)]

ou non [5] à la Nappe de la Simme. D'autres, tels B. Tschachtli [8], B. Campana [9] et W. Wegmüller [10], considérant cette faune comme remaniée, admettent un âge paléocène pour ce Plattenflysch et le rattachent aux Médianes. Plus récemment, R. Chessex [11] et H. Badoux [2], quoique distinguant lithologiquement le Flysch à Helminthoïdes (= Plattenflysch), n'ont pu démontrer son âge ni sa séparation tectonique des Médianes; A. Widmer [12] et G. Chamot [13] n'admettent qu'un seul et même Flysch tertiaire des Médianes à microfaunes remaniées de la base au sommet, et ne parlent pas explicitement du Plattenflysch [20].

Dans la région du Biot, les grès et les calcaires fins du Plattenflysch sont fossilifères principalement aux points suivants : (X = 930,52; Y = 148,60), (X = 932,90; Y = 150,50) et surtout (X = 931,00; Y = 149,64). Les grès sont tous plus ou moins glauconieux, à grains moyens de quartz détritiques non usés, dans un ciment bien développé en général calcaire. Ils nous ont livré, avec des Globigérines, *Globotruncana* gr. *arca* et *Globotruncana* gr. *caliciformis* (dét. J. Sigal). Les calcaires fins sont beaucoup moins fossilifères que les niveaux détritiques. La multiplication des préparations dans ces calcaires nous a cependant permis d'y trouver : *Gümbelina* sp., *Globigerina* cf. *cretacea* (dét. P. Marie); et au dernier point cité, *Globotruncana* sp., à cachet sénonien d'après J. Sigal.

Dans l'état actuel de nos connaissances sur les conditions de formation des Flyschs et l'écologie de leurs microorganismes, la faune des calcaires prouve, à elle seule, l'âge crétacé supérieur des niveaux fossilifères du Plattenflysch du Biot. La faune mæstrichtienne des grès associés aux calcaires fossilifères est donc, au plus, une faune déplacée.

Dans la région du Biot, une partie au moins du Plattenflysch est d'âge sénonien supérieur. Ce Plattenflysch qui repose sur le Flysch tertiaire schisto-gréseux constitue donc ici une (ou plusieurs) unité(s) structurale(s) supérieure(s) aux Médianes. Le contact anormal basal est souvent marqué par des zones d'écrasement.

Comparaisons : problèmes nouveaux. — Cette série d'âge crétacé supérieur à faciès de Plattenflysch peut être comparée à une série à faciès analogue de Suisse romande. Sa mise en évidence ici permet de confirmer, d'une façon quasi certaine, les hypothèses des géologues fribourgeois [[5], [6], [7]], quant à l'âge du Plattenflysch du Simmenthal et à son indépendance par rapport aux Médianes.

On sait, d'autre part [[6], [7]], que le Plattenflysch de Romandie est rattaché à la Nappe de la Simme : dans la région du Biot, la présence locale (en particulier en X = 931,30; Y = 150,12) de conglomérats de type Mocausa [14], et d'une série offrant (en particulier en X = 933,40; Y = 147,00) un faciès rappelant celui de la série de la Manche, séries toutes deux liées à du Plattenflysch, renforce les analogies entre le Plattenflysch du Biot et la série de la Simme. Elle permet de penser que, même si la Simme et la série du Biot forment deux ensembles différents, ces deux

unités sont vraisemblablement issues d'un même domaine paléogéographique.

La mise en évidence de cette série crétacée du Biot pose aussi le problème de l'âge réel du Flysch du synclinal de Mieussy ([15]) et de la liaison de celui-ci avec les niveaux crétacés de la Ramaz, d'attribution discutée [([16]), ([17])] et avec les kersantites de la Ramaz. De même, les relations paléogéographiques entre ce Plattenflysch et les séries crétacées des Gets ([18]) peuvent être maintenant envisagées avec plus de précisions. Toute reconstitution paléogéographique alpine doit tenir compte des faits nouveaux apportés ici sur la région classique du Biot.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) Résultat comparable à celui obtenu dans les Préalpes romandes (Montbovon) par G. Favre, *Bull. Soc. frib. Sc. Nat.*, 41, 1951, p. 41.

(2) H. Badoux, *Not. expl. Feuille 37, Monthey, Atlas géol. Suisse*, 1960, p. 1.

(3) P. Bieri, *Ecl. géol. Helv.*, 39, 1946, p. 25.

(4) F. Delany, *Ecl. géol. Helv.*, 41, 1948, p. 95.

(5) J. Klaus, *Bull. Soc. frib. Sc. Nat.*, 42, 1953.

(6) E. Twerenbold, *Bull. Soc. frib. Sc. Nat.*, 44, 1955.

(7) H. Guillaume, *Ecl. geol. Helv.*, 48, 1955, p. 323.

(8) B. Tschachtli, *Ecl. geol. Helv.*, 32, 1939, p. 39.

(9) B. Campana, *Mat. Carte géol. Suisse*, nouv. série, livre 82, 1943, p. 1 et *Ecl. geol. Helv.*, 42, 1949, p. 177.

(10) W. Wegmüller, *Berne*, 1949.

(11) R. Chessex, *Ecl. geol. Helv.*, 52, 1959, p. 295.

(12) A. Widmer, *in* Botteron, *Ecl. geol. Helv.*, 54, 1961, p. 101.

(13) G. A. Chamot, *Bull. Lab. géol. Lausanne*, n° 131, 1961, p. 1.

(14) Cette découverte est à joindre à celles des conglomérats du col de Queffait (Gagnebin, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 822) et du vallon de la Morge (Badoux et Guigon, *Ecl. geol. Helv.*, 51, 1958, p. 380).

(15) A. Lombard, *Ecl. geol. Helv.*, 33, 1940, p. 53.

(16) A. Lombard et W. J. Schrœder, *C. R. Séances Soc. Phys. et Nat. Genève*, 1939.

(17) M. Lugeon et E. Gagnebin, *Bull. Lab. geol. Lausanne*, n° 72, 1941, p. 1.

(18) A. Guillaume, P. Bernheim et J. Haas, *Boll. Soc. geol. Ital.*, septembre 1961.

(19) Dans une publication toute récente, H. Badoux (*Mat. Carte géol. Suisse*, nouv. série, livre 113, 1962, p. 1), signale une découverte micropaléontologique analogue faite par un de ses élèves dans ce secteur.

(20) Dans le Mémoire cité ci-dessus (19), H. Badoux admet « sans conviction et à titre provisoire » l'âge maestrichtien du Plattenflysch et considère que les Foraminifères des grès sont remaniés.

(Laboratoire de Géologie dynamique de la Faculté des Sciences de Paris et Centre de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains.)

VOLCANOLOGIE. — *Manifestations ultimes liées à l'activité volcanique dans l'île de Kerguelen.* Note (*) de MM. **Albert Bauer** et **Léopold Berthois**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours de la campagne d'été décembre 1961-février 1962 organisée par les *Terres Australes et Antarctiques françaises*, il a été possible de prélever des échantillons de gaz, d'eau et de boue des fumerolles situées sur la côte sud-ouest de l'île de Kerguelen. L'analyse des échantillons de boue recueillis fournit des indications sur l'évolution magmatique.

Historique. — L'existence de fumerolles très actives sur la côte sud-ouest de l'île de Kerguelen a été précisée par M. Rallier du Baty en 1913 lors du voyage de la *Curieuse* (Rallier du Baty, 1922) [1]. Ces observations reportées sur la carte levée au cours de cette mission, a mis fin à la légende de l'existence d'un volcan ou « smoking mount » rapportée par de nombreux auteurs suivant les descriptions faites par les chasseurs de phoques fréquentant ces parages il y a plus d'un demi-siècle (Buchanan, Moseley, Nunn, Studer, Werth). M. Aubert de la Rüe a résumé les observations sur les manifestations de l'activité volcanique de l'île de Kerguelen (fumerolles, mofettes, sources thermales et minérales), mais, par suite du mauvais temps, n'a pu confirmer l'existence des fumerolles lors de son voyage de 1929 (Aubert de la Rüe, 1932) [2].

Pour la première fois, au cours de la campagne d'été 1961-1962 organisée par les *Terres Australes et Antarctiques françaises* (Directeur : M. Adm. Sup. des T.A.A.F. Rolland), à l'aide de deux hélicoptères *Alouette II* de la Marine nationale, une reconnaissance de l'ensemble de l'île de Kerguelen et de ses nombreux glaciers a été réalisée. Les fumerolles furent aperçues au cours du vol du 11 janvier 1962 et A. Bauer réussit à s'y poser et prendre des échantillons le 21 janvier 1962.

Description des fumerolles. — Les fumerolles se situent sur une arête d'environ 1 km allant de la mer à 400 m d'altitude, au Sud du Glacier Brunhes, côté ouest de la presqu'île Rallier du Baty.

Les bouches d'émission, qui doivent être variables, se concentrent en quatre zones :

— une bouche d'émission dans le sable de la plage à marée basse;

— sept bouches actives, de nombreuses autres inactives remplies d'eau bouillante, d'un diamètre au maximum de 1 m, sur un replat à 350 m d'altitude;

— douze bouches sur le flanc sud de l'arête entre 350 et 400 m d'altitude;

— deux bouches sur le replat à 400 m d'altitude.

Les échantillons proviennent des bouches d'émission du replat à 350 m d'altitude.

Les émissions de vapeurs d'eau pratiquement inodores s'échappent des bouches avec un fort bruit de soufflerie. La température est de l'ordre de 120°C. Des bouches d'émission sans vapeurs sont remplies d'eau bouillante où se dépose une fine boue blanchâtre en surface et rouge dans la masse.

Étude chimico-minéralogique. — La boue est extrêmement fluide, au moins à la surface des mares où ont été faits les prélèvements. L'eau a un pH compris entre 4,9 et 5,0.

Même après avoir été séchée à l'air, puis à l'étuve électrique à 105°, la boue contient encore une notable proportion d'eau provenant de minéraux ferrugineux très hydratés comme l'hydrolépidocrocite, la courbe d'analyse thermique différentielle débute donc par un énorme crochet endothermique s'ouvrant jusqu'à 350°C. On observe ensuite un crochet très peu marqué de l'illite et un autre, également faible, caractérisant une zéolite.

L'examen microscopique permet d'identifier quelques cristaux d'albite rarement maclés, des mouches de limonite et de très petits cubes de pyrite de fer, le tout dans une très fine poussière de débris indéterminables à cause de leur taille exiguë ou de leur imprégnation ocrée.

La composition chimique de la fraction minérale en suspension exprimée en pourcentages est la suivante : SiO_2, 62,84; Al_2O_3, 27,43; Fe_2O_3, 0,45; CaO, 0,27; MgO, 1,17; Na_2O, 4,09; K_2O, 3,75. Ce qui conduit aux paramètres (Lacroix, 1933) [3] : I [4.1. (3) 4].

Ces paramètres sont quasi identiques à ceux d'un pechstein I [4. (1) 2.4] de la baie de Cumberland (région nord de l'île de Kerguelen) décrit par A. Lacroix, 1923 [4]. Ce pechstein noir constitue un dyke traversant les coulées de basalte (A. Lacroix, *loc. cit.*).

Il apparaît donc que les volcans de cet archipel dont les épanchements basaltiques datent sans doute du Tertiaire (A. Lacroix) et qui sont quasi totalement constitués par des roches à déficit de silice (E. Jérémine et A. Sandréa, 1958) [5] aient progressivement évolué vers des manifestations acides de leur dernière activité.

(*) Séance du 4 juillet 1962.

(1) R. RALLIER DU BATY, *La géographie*, 37, n° 1, 1922, p. 20-21.

(2) E. AUBERT DE LA RUE, *Revue Géogr. phys. et de Géol. dyn.*, 5, fasc. 1 et 2, 1932, p. 94-96.

(3) A. LACROIX, *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 20, fasc. 3, Hanoï, 1933.

(4) A. LACROIX, *Minéralogie de Madagascar*, 3, 1923, p. 246 (Paris, 1933).

(5) E. JÉRÉMINE et A. SANDREA, *Bull. Volc.*, série II, 19, Napoli, 1958, p. 179-193.

(*Laboratoire de Géologie, École nationale d'Agriculture, Rennes.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Accidents périglaciaires dans la région de Pénestin (Morbihan).* Note (*) de M. **André Rivière** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les falaises de la « plage de la Mine d'or » mettent en évidence des accidents périglaciaires d'assez grandes dimensions, plus ou moins assimilables à des *pingos* fossilisés.

Près de Pénestin, les alluvions anciennes de Trégorvec, considérées comme pliocènes ([1]), forment une terrasse dont l'altitude atteint 20 à 25 m. Les falaises de la plage de la Mine d'or en donnent la coupe suivante : 1° à la base, une roche gneissique très arénisée; 2° au-dessus, des argiles blanchâtres (parfois colorées en surface par des éléments descendus des couches sus-jacentes par glissement ou ruisellement); 3° des cailloutis rougeâtres assez bien stratifiés; 4° des couches sablo-limoneuses, jaunâtres en profondeur, décolorées dans la zone correspondant au sol végétal mince et pauvre. Les cailloutis rougeâtres, d'épaisseur variable (8 à 10 m en moyenne), présentent en coupe, au Nord et au Sud de la tranchée d'accès à la plage, une série d'ondulations synclinales aplaties, d'une largeur atteignant une quarantaine de mètres, séparées par des anticlinaux étroits dont la voûte est traversée par les argiles sous-jacentes qui perforent les couches rouges en les redressant comme le feraient des noyaux diapyres. La masse argileuse qui, en chaque point, a ainsi fait éruption, s'est ensuite étalée horizontalement, de part et d'autre du point de sortie, en formant une lentille aplatie à la surface de laquelle persistent des restes de la couche rouge traversée. Le tout semble enseveli dans la couche limoneuse superficielle. Des fissures ou des fentes de retrait, parfois très larges, ouvertes au sommet de la lentille argileuse ont été comblées par le matériel limoneux ou par des débris provenant de la couche rouge. Dans un cas, l'argile remplissant la cheminée a disparu et celle-ci est entièrement remplie par le matériel limoneux. Dans un autre cas, l'argile n'a pas perforé la voussure sus-jacente.

D'après la bibliographie que M. A. Cailleux a bien voulu mettre à ma disposition, les structures observées ne semblent pas s'identifier rigoureusement à celles qui ont été signalées et décrites sous le nom de pingos [([2]), ([3])] dans les régions polaires actuelles ou dans le domaine périglaciaire, mais elles présentent avec elles les plus grandes analogies. Compte tenu des faits établis antérieurement, voici l'interprétation qui nous a paru le plus plausible. Les couches argileuses sous-jacentes aux cailloutis auraient, lors d'une période de froid intense correspondant vraisemblablement à la dernière glaciation, donné naissance à des lentilles de glace (pure ou interstratifiée d'argile) dont la formation a provoqué le soulèvement des cailloutis sus-jacents demeurés en eux-mêmes relativement peu perturbés.

Toutefois ils ont été plus ou moins disloqués au sommet des voussures qui devaient avoir tendance à s'effondrer lors des dégels, donnant naissance aux aspects cratériformes caractéristiques de beaucoup de pingos actuels, aspects qui ont probablement persisté et évolué pendant de longues périodes. Lorsque le dégel a gagné en profondeur en s'étendant à l'ensemble de la couche argileuse, celle-ci, gorgée d'eau par la fusion de la glace interstratifiée a pris progressivement la fluidité exceptionnelle qui caractérise ces phénomènes (renseignement oral de M. P. Bellair). La pression hydrostatique due au poids des couches sus-jacentes a fait monter cette masse plastique par les cratères en disloquant les flancs fissurés des cônes et elle s'est étalée en entraînant les débris. La rétraction consécutive à la dessiccation en a fait la lentille aplatie qu'on observe aujourd'hui. Ces lentilles auraient ensuite été ensevelies sous les couches limoneuses superficielles dont l'origine, dans ces conditions ne peut guère avoir été qu'éolienne. C'est sans doute aussi au retrait lié à la dessiccation que semblent devoir être attribuées les fentes observées au sommet des lentilles argileuses (sans pouvoir d'ailleurs exclure l'hypothèse de la formation de coins de glace) ainsi que la disparition de l'argile dans certaines cheminées. On notera enfin que la couche argileuse présente des traces d'écoulement plastique vers la cheminée et le vide laissé lors de la fusion de la lentille de glace qui a été à l'origine de chaque voussure.

Malgré des caractères particuliers qui découlent visiblement de la superposition de deux séries de couches dont les propriétés physiques et mécaniques sont très différentes, les structures de la plage de la Mine d'or semblent donc pouvoir être interprétées comme des pingos, qui auraient été en quelque sorte fossilisés sous la couche sablo-limoneuse qui les a recouverts.

Le dernier de ces accidents qu'on peut observer en suivant la plage en direction du Nord est fortement déjeté dans cette direction. Cette dissymétrie semble liée à un brusque changement de la série stratigraphique : au Nord de l'accident, les argiles intercalées entre la roche arénisée sous-jacente et les cailloutis sont remplacées par des sables ochracés reposant sur la roche arénisée par l'intermédiaire d'un véritable poudingue de base et recouverts en concordance par les cailloutis rouges dont l'altitude est peu changée. Les différentes couches de cette série semblent avoir été nettement tranchées et relevées par la montée du diapyre d'argile sur le bord nord de l'accident. Ces aspects semblent pouvoir s'expliquer par l'hypothèse suivante : les sables ochracés se seraient déposés dans un chenal ou sur un estran ravinant les argiles qui recouvraient plus au Sud la roche arénisée. Argile et sables ochracés ont été ultérieurement recouverts, en quelque sorte en transgression, par les cailloutis rouges. Au-delà de l'accident, la partie nord de la coupe ne montre plus guère que des structures simples se réduisant à de molles ondulations qui affectent toute la série, *y compris les poudingues de base qui la* séparent de la roche

arénisée sous-jacente. Celle-ci aurait donc subi des plissements récents qu'il semble bien difficile d'expliquer autrement que par des actions de solifluction.

Nous ne terminerons pas cette description sans faire remarquer que si nous avons interprété nos observations en tenant compte des données récentes de la cryopédologie, ces observations ne portent *que sur des coupes*. Par suite, en toute rigueur, les accidents décrits pourraient ne pas correspondre à des structures circulaires analogues aux pingos actuels, mais à des systèmes de cassures formant des polygones de grandes dimensions. Nous nous efforcerons de résoudre ce problème car les similitudes d'aspect qui existent — relativité des échelles horizontales et verticales mises à part — entre les coupes de la plage de la Mine d'or et certaines coupes de sols réticulés ne laissent pas d'être troublantes et suggèrent des analogies entre les mécanismes qui leur ont donné naissance. Il est d'ailleurs possible que dans le cas présent, les pingos décrits correspondent aux nœuds d'un système de déformation polygonale des couches affectées par la solifluction.

Les phénomènes observés feront l'objet d'une étude plus détaillée. Ils impliquent que la région a subi au cours du Quaternaire une période de froid très intense avec pergélisol profond qu'on peut vraisemblablement supposer remonter au maximum de froid du Wurmien.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) S. Durand et Y. Milon, *Bulletin Société Géologique et Minéralogique de Bretagne*, nouvelle série, fasc. 1, 1955, p. 1.

(2) V. Fritz Muller, *Beobachtungen über Pingos, Meddelelser on Groenland*, 153, n° 3, 1959.

(3) A. Cailleux, *Mares et lacs ronds et loupes de glace du sol* (*Biuletyn Peryglacjalny*, n° 10, Lodz, 1961).

(*Laboratoire de Sédimentologie, Centre d'Orsay.*)

GÉODÉSIE. — *Sur l'évaluation numérique des différences entre les altitudes orthométriques et normales.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Tardi.

A étant un point du géoïde, l'altitude orthométrique d'un point M est $H = 1/g_m \int_A^M g\,dh$, tandis que l'altitude normale au sens de Molodensky est $H + \Delta H = 1/\gamma_m \int_A^M g\,dh$; dans ces expressions g est la pesanteur réelle et γ la pesanteur normale; l'intégrale représente le travail de la pesanteur réelle; g_m et γ_m sont les valeurs moyennes de g et γ sur le parcours vertical PM, P étant sur le géoïde (G) :

$$\Delta H = \left(\frac{1}{\gamma_m} - \frac{1}{g_m}\right) \int_A^M g\,dh \neq \frac{g_m - \gamma_m}{g} H \quad (^1).$$

En un point N quelconque de ce parcours vertical (non exactement rectiligne), $(g_N - \gamma_N)$ est la différence entre les attractions en N de la Terre réelle d'une part et de l'ellipsoïde de référence (E) d'autre part; cette différence comporte un terme régional, ou terme de Bruns [2], qui dépend de la distance PQ entre (E) et (G), et un terme local qui correspond à la topographie. Le terme régional, positif ou négatif, est inférieur en valeur absolue à 25 mgals, d'où $\Delta H \leqq 25$ Hmm, H étant exprimé en kilomètres; en général ΔH est de l'ordre de ± 10 H.

Quant au terme local, il dépend surtout des masses proches, et l'on pourrait craindre de le voir atteindre des valeurs importantes, car l'attraction de la compensation isostatique, même si celle-ci est parfaite, provient de masses trop profondes pour la réduire notablement. Il reste cependant très faible parce qu'il s'agit d'une moyenne et que la différence $(g - \gamma)$ correspondant aux masses proches (terme régional exclu) varie beaucoup sur le parcours PM.

Considérons le cas schématique d'un pic conique dont l'axe PM soit pratiquement confondu avec la verticale : le terme local représente alors essentiellement l'attraction de cette montagne, positive en M, négative en P. En un point intermédiaire, on obtient comme expression de sa valeur :

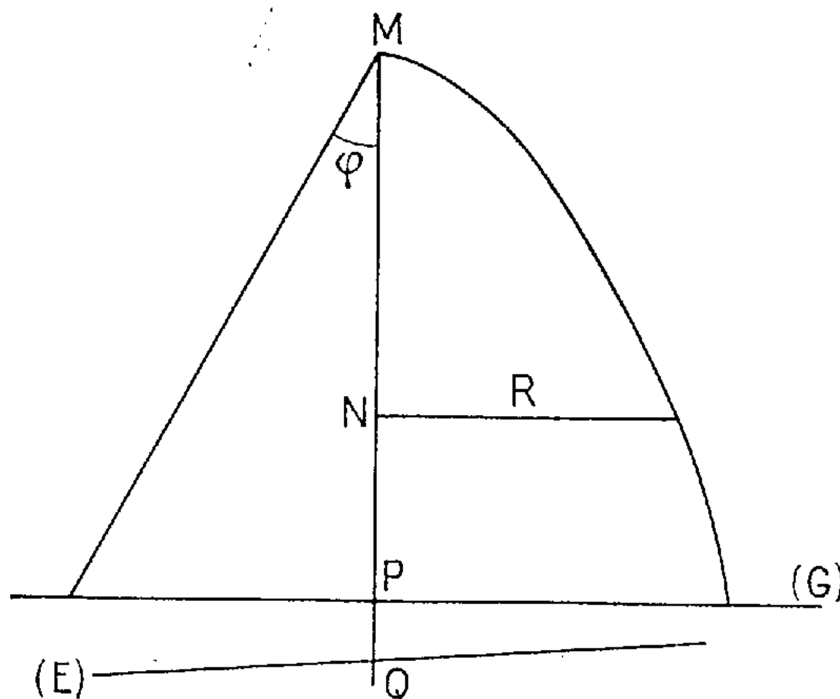
$$K\left[H - 2h + (h - l)\cos^2\varphi + h\cos\varphi\sin^2\varphi \operatorname{Log}\frac{H - (H - l)\cos\varphi}{h\cos\varphi(1 - \cos\varphi)}\right],$$

où f est la constante de l'attraction, ρ la densité, φ le demi-angle au sommet du cône,

$$H = MP, \qquad h = MN, \qquad K = 2\pi f\rho \qquad \text{et} \qquad 1 - \cos\varphi = \sqrt{H^2 - h\cos^2\varphi\,(2H - h)}.$$

La valeur moyenne de $(H - 2h)$ est évidemment nulle, mais le reste

de l'expression est trop compliqué pour permettre le calcul analytique de la moyenne par une méthode numérique; avec $\varphi = \pi/4$ et $\rho = 2,8$ (l'attraction, sur le parcours MP, croît, passe par un maximum, décroît et change de signe), on trouve, comme valeur moyenne de l'attraction $+ 12$ H mgals et par conséquent $H \neq 12 H^2$ mm; la différence ΔH est proportionnelle au carré de H; elle vaut 12 mm pour $H = 1\,000$ m.



Dans le cas d'un paraboloïde de révolution vertical défini par $R^2 = 2\,ph$, on trouve

$$K\left[H - h - a + p \operatorname{Log} \frac{\rho + H - h + a}{p}\right],$$

avec $a^2 = (H - h)^2 + 2\,pH$, ce qui conduit aux valeurs numériques :

$$\Delta H = +9 H^2 \quad \text{pour } p = \frac{H}{2} \qquad \text{et} \qquad \Delta H = +11 H^2 \quad \text{pour } p = \frac{H}{8}.$$

Ces divers résultats sont tous du même ordre de grandeur; il faut remarquer que la cas d'un pic reposant directement sur le géoïde est exceptionnellement défavorable; il y a en général un « terme de plateau » dont la moyenne est strictement nulle.

Conclusion. — Il est commode de distinguer, dans la différence numérique entre les cotes orthométriques et normales, un terme régional et un terme local; le premier, fixé par la distance géoïde-ellipsoïde, est de l'ordre de ± 10 H mm, H étant l'altitude en kilomètres; le deuxième doit être déterminé par des calculs de « correction topographique »; sa valeur ne peut surpasser celle du terme régional qu'à haute altitude et encore faut-il que le relief soit très accusé : le terme local est nul pour un plateau horizontal.

(*) Séance du 9 juillet 1962.
(1) J. Levallois, *Bulletin Géodésique*, n° 50, 1958, p. 37.
(2) K. Jung, *Hand. Phys.*, 47, 1956, p. 541.

MÉTÉORITES. — *La météorite de Sainte-Marguerite en Comines (Nord). — Chute du 9 juin* 1962. Note (*) de Mme **Élisabeth Jérémine**, MM. **Jean Orcel** et **André P. Sandrea**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette météorite, recueillie dans sa quasi-totalité, consiste en six fragments pesant en tout 4 950 kg, de nature pierreuse, très riche en chondres et en minéraux métalliques, elle se classe parmi les chondritespyroxéno-péridotiques; la fraction métallique (23 à 30 % vol.) est composée de troïlite, ferronickel et chromite.

Cette météorite a été trouvée le 9 juin 1962, à 9 h 30 mn dans un champ de pommes de terre, nommé « chez Bonduel », situé à l'angle du chemin départemental 308, et de la route de Comines à Lille, à l'entrée Est du hameau de Sainte-Marguerite (commune de Comines) carte au 1/20 000, I. G. N. feuille de Lille, n°s 1-2, coordonnées : 647,7/339.

Le champ étant visité quotidiennement par son propriétaire, on peut situer la chute entre le vendredi 8 juin, 17 h 30 mn et le moment de la découverte.

L'aérolithe se trouvait au fond d'un trou de forme allongée, long de 65 cm, large de 45 cm, et de 47 cm de profondeur. La direction d'allongement indique un axe de chute Est-Nord Est-Ouest Sud-Ouest et l'inclinaison du tassement de la paroi frontale du trou, un angle de chute de 60-70°.

Aspect extérieur. — En pénétrant dans le sol, la météorite s'est fragmentée en six morceaux, qui, juxtaposés, reconstituent son aspect initial qui est vaguement circulaire, irrégulier (27 × 37 cm de large sur 7 à 10 cm d'épaisseur) et rappelle celle d'un pain rond à base aplatie et à dos en forme de dôme. Le bord d'attaque montre un bourrelet de fusion de 1 à 2 mm de largeur. Une croûte de fusion de 0,6 à 1,2 mm d'épaisseur, de couleur noire, couvre toute la surface; la face inférieure est finement bulleuse, tandis que sur la face supérieure on remarque des traînées légères rayonnant à partir du centre du dôme vers les bords.

La cassure est de couleur gris clair; à l'œil nu on voit de nombreux chondres, de dimensions variées, plus foncés que la masse englobante, parfois recouverts d'une pellicule métallique qui les rend brillants (*fig.* 1). Ils se dégagent facilement de la pierre; un grand nombre a pu être récupéré par lavage de la terre extraite du trou.

La densité est 3,18, elles est relativement élevée, vu la richesse en minéraux métalliques.

Composition minéralogique. — A. *Fraction silicatée.* — L'examen microscopique confirme que les chondres sont extrêmement nombreux, de toutes dimensions, de formes et de compositions très variées. C'est une chondrite qui d'après la nomenclature adoptée serait « orbiculaire » ou « sphérolitique », comme celle de Bjurbole, par exemple.

Les minéraux silicatés qui la constituent ne sont pas nombreux : l'olivine prédomine, elle est optiquement neutre (l'angle 2 V est d'environ 90°). L'hypersthène est une variété riche en fer, voisine de la bronzite (l'angle 2 V étant grand). Il est accompagné d'un clinohypersthène à l'angle 2 V plus petit, possédant des mâcles polysynthétiques suivant h^1 (100) et un angle d'extinction, dans les sections de biréfringence maximale, égale à 28°. L'un ou l'autre de ces pyroxènes sont souvent bordés d'un troisième, beaucoup plus biréfringent, dont l'angle d'extinction est très oblique (augite ou diopside). Nous avons reconnu l'existence d'un peu de feldspath, soit dans les interstices des minéraux, soit entre les barres des chondres péridotiques.

Nous ne pouvons ici décrire en détail les chondres de cette météorite, mais nous nous arrêterons sur quelques particularités intéressantes à signaler.

Il est caractéristique, par exemple, que les chondres soient souvent constitués par l'hypersthène et le clinohypersthène, en beaux cristaux automorphes, englobant des grains arrondis d'olivine (structure pœcilitique); par contre les chondres excentrés, composés de fibres rayonnantes d'hypersthène, généralement fréquents dans les chondrites à hypersthène n'ont pas été vus.

Mais, il existe de petits chondres excentrés, formés de fibres d'olivine, parfaitement sphériques et à peine translucides, à moitié fondus et imprégnés de pigment métallique.

La chondrite de Sainte-Marguerite renferme aussi des fragments de grands chondres; les plus intéressants, parce que généralement rares, sont ceux formés par des barres parallèles d'olivine, divisées en quatre segments et groupés optiquement deux à deux.

La croûte fondue, vitreuse à l'extérieur a subi une recristallisation partielle de sa paroi interne, avec la formation de très petites baguettes d'olivine.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Chondre à prédominance d'olivine, cerclé de métal. Lumière naturelle transmise (G × 20).
Fig. 2. — Chondre en grains d'hypersthène traversé par quelques faisceaux de baguettes d'olivine. Id.
Fig. 3. — Chondres en olivine en barres de formes capricieuses. Id.
Fig. 4. — Troïlite et ferronickel disséminés dans les chondres. Lumière naturelle réfléchie (G × 300).
Fig. 5. — Pseudo-chondre en ferronickel. Lumière naturelle réfléchie (G × 500).
Fig. 6. — Grain de ferro-nickel (clair) envahi par la troïlite (grise). Lumière naturelle réfléchie (G × 600).
Fig. 7. — Troïlite vermiculaire (grise) au milieu du ferronickel. Lumière naturelle réfléchie (G × 1000).
Fig. 8. — Envahissement du ferronickel par la troïlite (détail). Lumière naturelle réfléchie (G × 1000).
Fig. 9. — Restes de ferro-nickel enclavés dans la troïlite après remplacement. Lumière naturelle réfléchie (G × 1000).

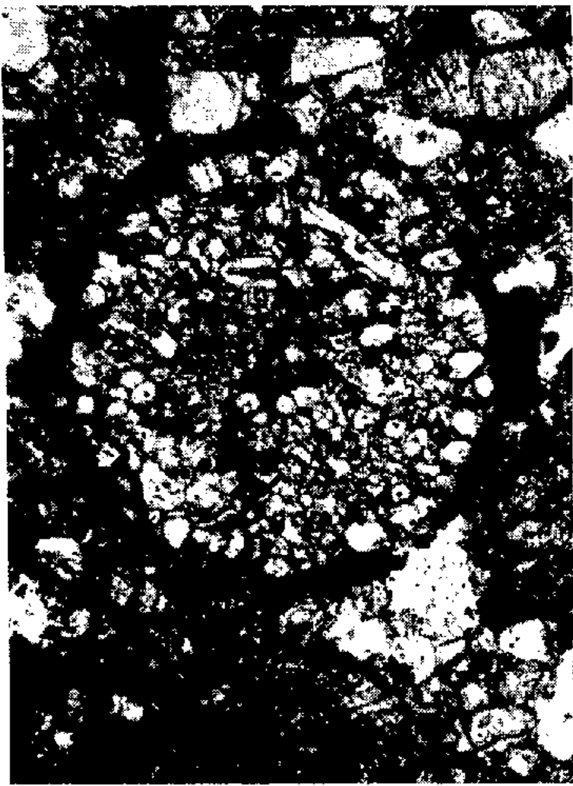


Fig. 1.



Fig. 2.

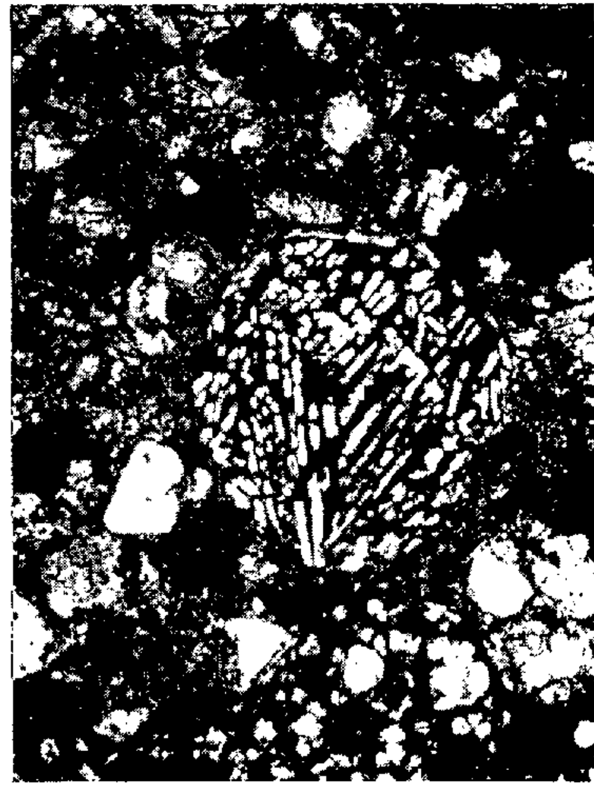


Fig. 3.

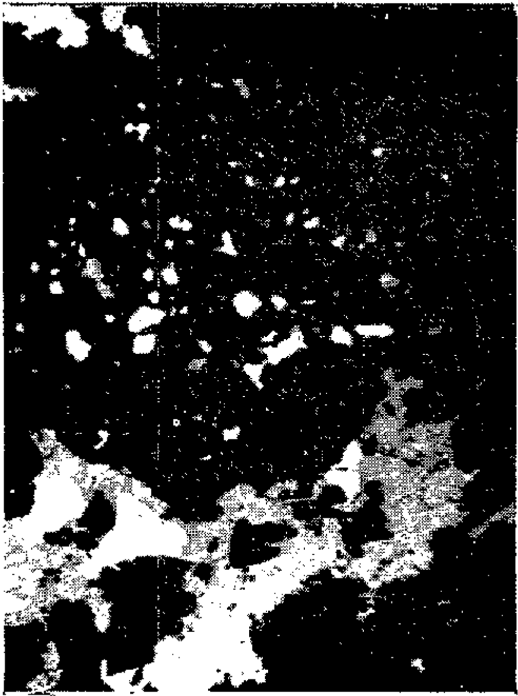


Fig. 4.



Fig. 5.

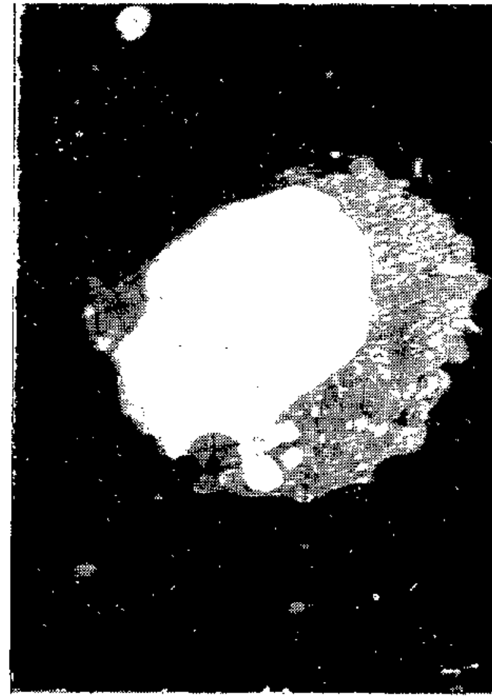


Fig. 6.

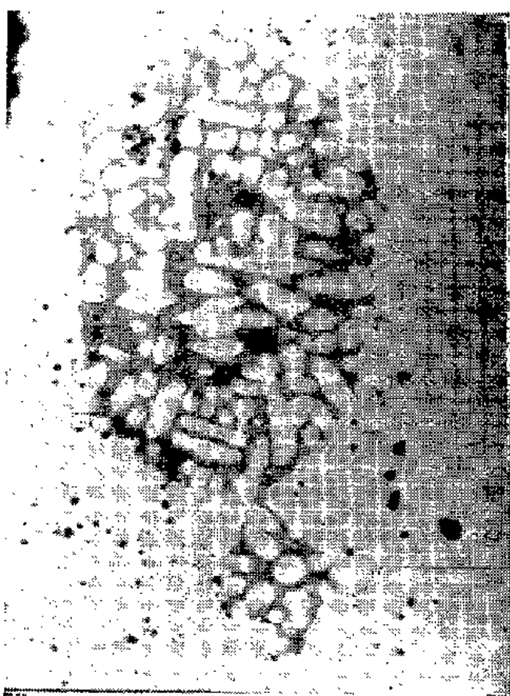


Fig. 7.

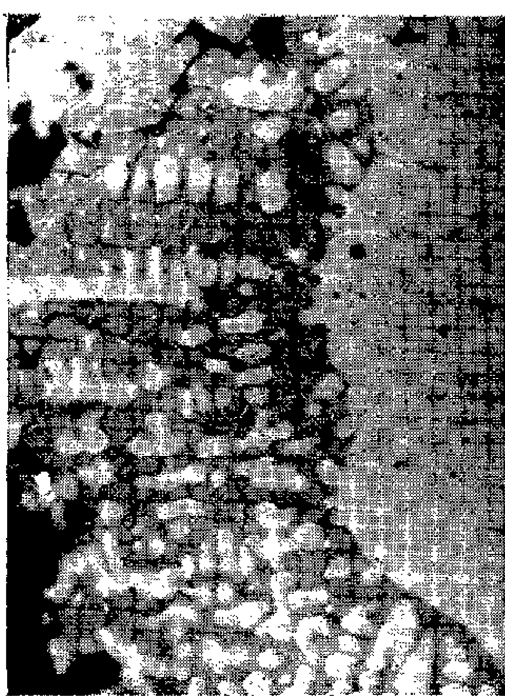


Fig. 8.



Fig. 9.

B. *Fraction métallique.* — Elle constitue approximativement 25 % du volume de l'aérolithe. Formée à parts égales de troïlite et de ferronickel, elle contient exceptionnellement quelques grains de chromite et des lisérés de quelque 20 μ d'épaisseur maximale de pentlandite réactionnelle entre le métal et la troïlite.

Ces identifications ont été confirmées par l'examen à la microsonde de Castaing, grâce au B.R.G.M. Il en résulte que le ferronickel est dans l'ensemble une kamacite à 7 % $\pm$ 0,2 de nickel; de très rares plages marginales de taenite avec nickel $>$ 10 % ont été repérées; des traces importantes de cobalt ont été relevées dans les deux phases.

La disposition d'ensemble des minéraux métalliques est celle qu'on rencontre habituellement, le métal est en grandes plages irrégulières à contours arrondis, la troïlite en cristaux plus ou moins allongés, à allure plus tourmentée, les deux minéraux se touchant sans interpénétration. Mais une zone de la préparation montre des structures assez exceptionnelles, dont certaines sont comparables à des structures de remplacement : d'abord les chondres surtout polycristallins se chargent graduellement de petits cristaux de métal disséminés dans la masse (*fig.* 4). Le métal et le sulfure y voisinent, tandis que le métal des chondres est habituellement sous forme monominérale.

Des amas ovaloïdes de ferronickel constituant des « pseudochondres » métalliques (*fig.* 5) sont fréquents. Enfin une zone de 2 mm de largeur qui a pu être suivie sur près de 3 cm montre : *a.* des masses de ferronickel aux bords envahis par la troïlite (*fig.* 6); cette dernière remplace graduellement le métal et englobe des mouchetures du premier. La succession de la mise en place : 1° ferronickel; 2° troïlite y est nette; *b.* des pénétrations plus profondes affectant l'allure de dendrites, qui finissent par occuper jusqu'à la moitié de l'espace primitif du ferronickel. Ce dernier subsiste à l'état de cristaux isolés arrondis par la corrosion du milieu sulfuré (*fig.* 8 et 9). Enfin dans la masse de ferronickel, on assiste à la formation de vermicules de troïlite qui isolent les grains métalliques tout comme pour les pénétrations marginales, le tout rappelant les structures graphiques ou dendritiques des minerais métalliques (*fig.* 7 et 8); le phénomène est identique dans les filonnets de ferronickel occupant les fissures : la troïlite après l'envahissement des lisières finit par compartimenter l'alliage et à y prédominer (*fig.* 9). C'est dans cette zone que la pentlandite a pu être identifiée. Tels sont les premiers résultats de l'étude de cette météorite exceptionnelle par le mode d'association de ses minéraux métalliques.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(*Laboratoire de Minéralogie
du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Analyse de fréquence des oscillations en perles.* Note (*) de MM. **Roger Gendrin** (1) et **Robert Stefant** (2), transmise par M. Jean Coulomb.

Nous avons cherché à obtenir le spectre de fréquence de certaines pulsations géomagnétiques de période voisine de 1 s (pulsations en perles) à l'aide de l'appareil utilisé précédemment pour l'étude des phénomènes géomagnétiques dans la bande 0,3-50 Hz (3).

Les variations de la composante N. S. ont été enregistrées du 20 décembre 1961 au 20 mai 1962, tant à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt (lat. géomagn. 50,4°N) qu'aux environs de Tromsø (lat. géomagn. 67,1°). Nous avons pratiqué sur les enregistrements deux multiplications de vitesse successives par repiquage et relecture, qui nous ont permis de multiplier les fréquences enregistrées dans le rapport 2 560. Cette transposition permet d'utiliser au mieux la bande du sonagraphe classique (0-8 kHz) pour l'analyse spectrale de signaux dont la fréquence réelle est inférieure à 3,1 Hz. La largeur de bande équivalente de l'analyseur est alors 1/64 Hz et la résolution en temps correspondante est de l'ordre d'une demi-minute. Le dispositif détecteur, dans sa version actuelle, permet d'enregistrer des signaux d'amplitude égale ou supérieure à 0,1 mγ (10^{-9} gauss) dans le domaine de fréquence envisagé.

Ce travail, venant après d'autres études expérimentales récentes du même phénomène [(4), (5)], nous a permis de mettre en évidence certaines de ses propriétés. L'analyse d'une trentaine de cas nous a conduits aux conclusions suivantes :

1. La fréquence moyenne des oscillations décroît au cours du temps (de 2,2 à 1,6 Hz en 6 h pour les perles du 29 décembre 1961). Nous possédons cependant un exemple où la fréquence commence à croître pour décroître ensuite.

2. L'émission simultanée de deux fréquences pures, dont le battement produirait les fuseaux caractéristiques des enregistrements classiques de perles, et qui se traduit par l'existence de deux traces parallèles sur le sonagramme, est un cas peu fréquent bien qu'il se produise quelquefois dans certaines parties de l'émission.

3. Mais l'aspect le plus caractéristique du spectre est celui de la figure 1. Le phénomène se présente comme une suite d'émissions de courte durée, de fréquence rapidement croissante et qui se répètent avec une période t.

Le produit $f_m t$ où f_m est la fréquence moyenne de l'oscillation demeure remarquablement constant pour les oscillations observées, au cours de jours successifs (nombres rassemblés par une accolade dans le tableau I). C'est ainsi qu'à Tromsø du 30 mars au 1er avril, il varie de moins de 10 %

alors que la fréquence de l'oscillation varie dans le rapport de 1 à 3. Pour l'ensemble de nos observations, les valeurs extrêmes de $f_m t$ sont 66 et 137, alors que les fréquences f_m varient entre 0,2 et 2,2 Hz. La valeur de ce produit semble dépendre peu de la latitude.

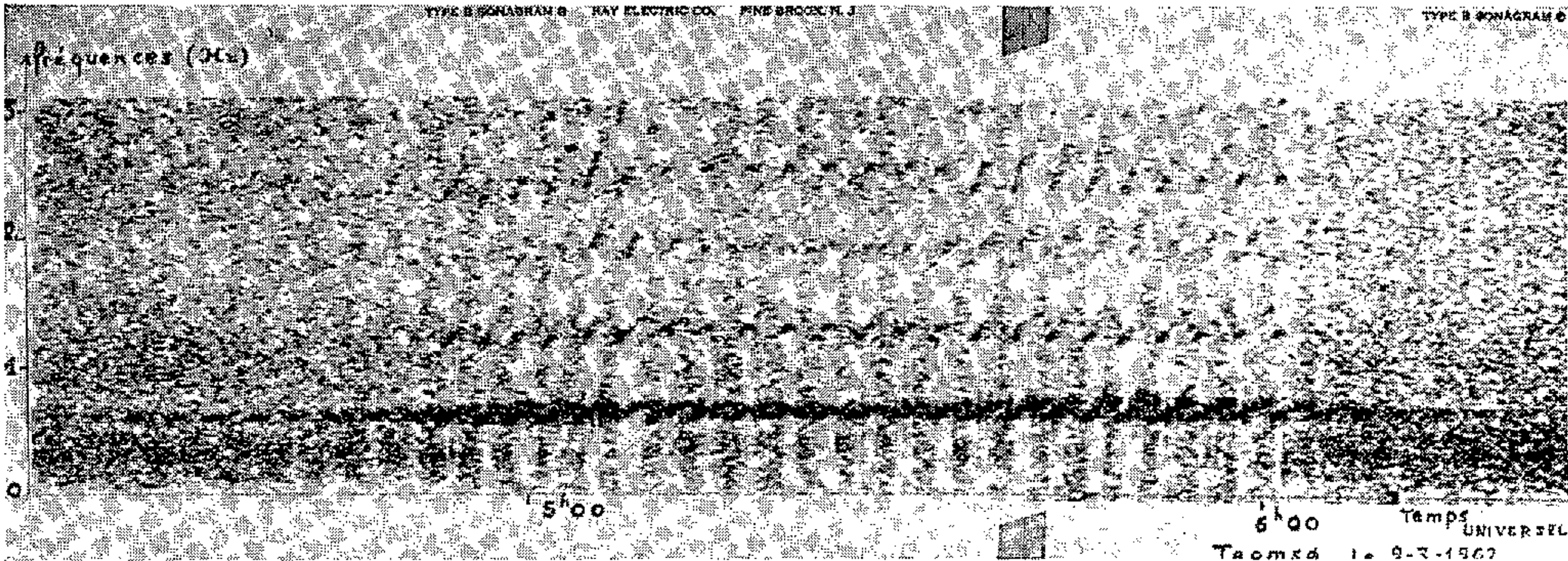
TABLEAU I.

Fréquence moyenne et période de répétition des perles.

Lorsque plusieurs valeurs sont données pour la même date, elles correspondent soit à plusieurs trains de perles, soit à des instants différents du même train.

Lieu d'observation.	Date.	f_m (Hz).	t (s).	$f_m t$.
Chambon............	27 déc. 1961	1,55	87	135
		1,18	116	137
	29 » »	2,2	58	128
		1,9	70	133
		1,55	83	128
Tromsø.............	9 mars 1962	0,57	186	106
		0,42	300	126
	14 » »	0,84	87	73
	19 » »	0,87	153	133
	28 » »	0,43	276	129
		0,60	174	105
	30 » »	0,22	445	98
	31 » »	0,68	156	106
		0,68	157	107
	1er avril »	0,39	250	98
Chambon...........	20 mai »	0,50	132	66
		0,54	128	69
VALEUR MOYENNE				110

On pourrait expliquer cette modulation par une éventuelle rotation du plan de polarisation de l'onde, mais il faudrait pour cela une relation



Spectre de fréquence des perles enregistrées à Tromsø le 9 mars 1962.
Les striures verticales, ainsi que l'apparition d'harmoniques, sont dus à une saturation du magnétophone, ces perles étant particulièrement intenses.

stricte entre la phase de la polarisation et la fréquence émise pour chaque émission discrète, ce qui semble peu justifiable.

Certains auteurs (5) ont déjà noté une modulation d'amplitude de période 145 s sur un train de perles de fréquence moyenne 0,67 Hz, pour lequel le produit $f_m t$ vaut également 110. Leur interprétation, liée à la propagation d'une onde hydromagnétique le long des lignes de force du champ magnétique terrestre (6), dont le temps de parcours aller et retour correspondrait à la période de répétition t, semble infirmée partiellement par nos résultats qui lient la période de répétition à la fréquence émise et non à la latitude géomagnétique du point d'observation (7).

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Observatoire de Meudon (Seine-et-Oise).

(2) Institut d'Électronique, B. P. n° 4, Orsay (Seine-et-Oise).

(3) R. Gendrin et R. Stefant, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 852.

(4) L. R. Tepley, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 1651.

(5) K. Vozoff, R. M. Ellis et G. D. Garland, *Nature*, 194, 1962, p. 539.

(6) G. J. F. Mc Donald, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 3639.

(7) Ce travail a été effectué dans le cadre du groupe de Recherches ionosphériques (C. N. R. S., C. N. E. T., I. P. G.).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Déficience d'activité de la déshydrogénase succinique dans les mitochondries isolées du* Neurospora *en condition d'induction isocitratasique par culture sur acétate.* Note (*) de M. **Gilbert Turian** et M[lle] **Josiane Seydoux**, présentée par M. Roger Heim.

L'activité de la déshydrogénase succinique est réduite de 4-5 fois dans les mitochondries isolées du mycélium conidiogène du *Neurospora sitophila* cultivé sur milieu acétate, en comparaison de la forte activité mesurée dans les mitochondries du mycélium protopérithécial récolté sur milieu saccharose.

Le *Neurospora* cultivé à 37° sur milieu P-saccharose ([1]) est conidiogène et dépourvu de différenciation protopérithéciale ([2]). Ses homogénats présentent, avec une déficience de la déshydrogénase succinique de 75 % par rapport aux cultures protopérithéciales à 25° ([3]), une activité isocitratasique relativement élevée ([4]).

Le même effet conidiogène peut être obtenu par culture du *Neurospora* sur milieu P-acétate à 25° et les homogénats de ces cultures conidiennes présentent une très forte activité de l'isocitratase ([5]), l'enzyme-clef du cycle glyoxylique ([6]). Il était donc intéressant de vérifier si cette « acétoinduction » isocitratasique, ouvrant la voie alternative du cycle glyoxylique, serait aussi accompagnée d'une déficience du cycle de Krebs au niveau de la déshydrogénase succinique.

Lors de recherches préliminaires, nous avons pu confirmer l'existence d'une telle déficience dans les homogénats de cultures de 9 jours du *Neurospora sitophila* (souche sauvage + de Baarn, Holl.) sur milieu P-acétate 2 %, préparés selon la méthode déjà décrite ([5]). L'activité enzymatique a été mesurée à l'aide du test spectrophotométrique (550 mμ) de réduction du cytochrome *c*), adapté selon Cooperstein et coll. ([7]), avec les résultats moyens suivants :

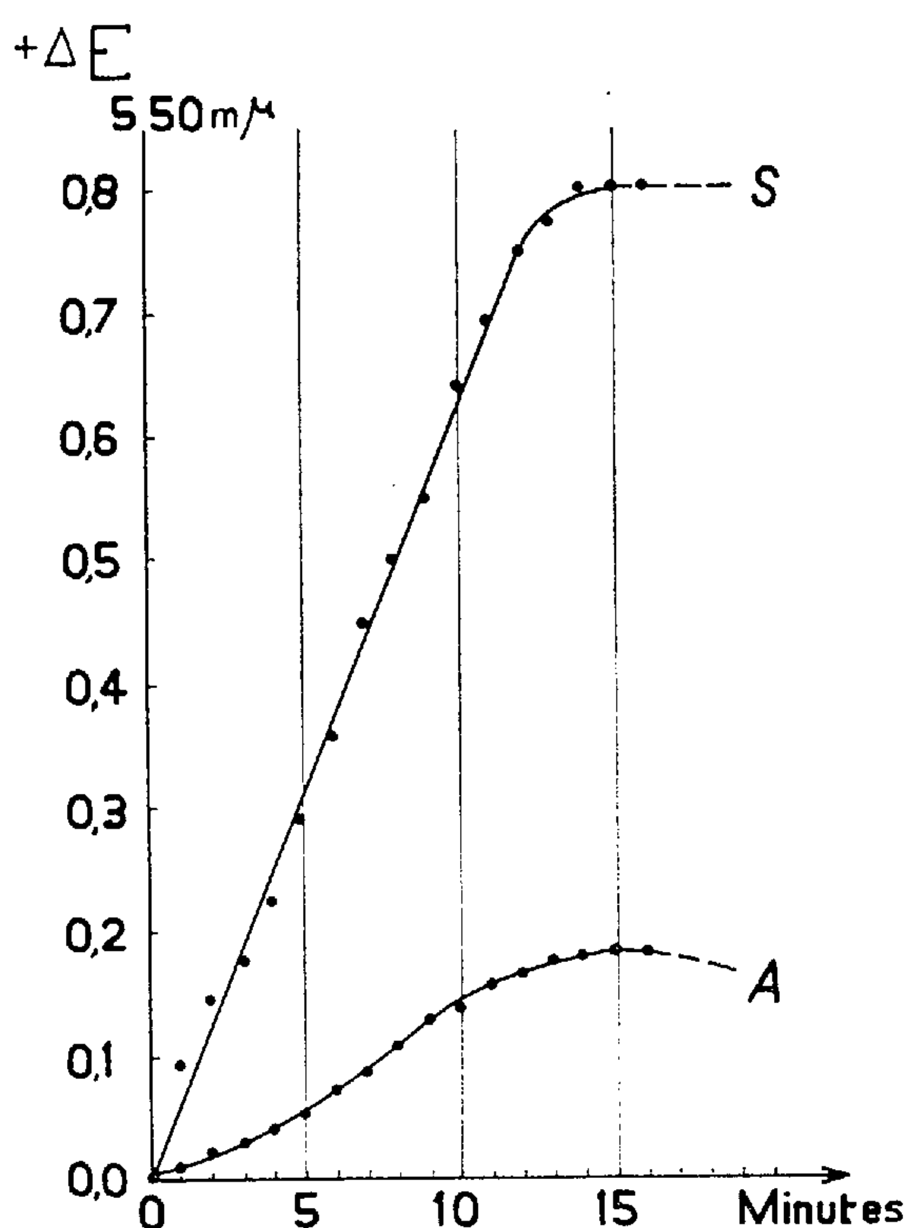
Activité déshydrogénase succinique, homogénats cultures saccharose.....	100 %	(*)
» » » » » acétate........	25 %	

(*) $\Delta E_{550 m\mu} = + 0,1$/mg protéine/15 mn.

Zalokar ([8]) a mesuré, à l'aide de la méthode de Thunberg de réduction du bleu de méthylène, l'activité de la déshydrogénase succinique dans des préparations de mitochondries isolées d'homogénats de conidies du *Neurospora crassa* et a montré que leur activité était dix fois plus faible que celle de mitochondries isolées de mycélium du *Neurospora.*

Nous avons repris et adapté sa méthode pour isoler les mitochondries des mycélias conidiogènes du *Neurospora sitophila* cultivé 6 jours à 25° sur milieu P ([1])-acétate Na 2 % afin de comparer leur activité succino-déshydrogénasique à celle des mitochondries isolées de cultures protopérithéciales de même âge sur milieu P-saccharose 2 % à 25° (stade des ascogones précurseurs des protopérithèces).

Chacun de ces types de culture (1,5 g frais) a été broyé pendant 5 mn, avec 0,5 partie de sable de quartz, dans un mortier refroidi à 2° et en présence d'un mélange tampon [9] contenant 7,5 % de mannitol dans 0,05 M de solution phosphates à pH 7,2. L'homogénat a été dilué avec 5 parties de ce tampon avant sa centrifugation à froid pendant 4 mn à 1000 g. Le surnageant a été centrifugé à froid à 10 000 g pendant 30 mn. Le culot mitochondrial a été mis en suspension dans le tampon et la suspension obtenue utilisée pour les tests enzymatiques et, sur une aliquote, la déter-



Activité de la déshydrogénase succinique des mitochondries isolées du *Neurospora sitophila*.

$\Delta E_{550\,m\mu}$, augmentation de l'extinction à 550 mμ du cytochrome *c* en présence de succinate (témoins endogènes déduits), déterminée par 1 mg de protéines des mitochondries isolées de cultures de 6 jours, à 25°, sur milieu P-saccharose (S) et P-acétate (A).

Chaque cuvette contenait 5.10^{-2} M phosphates (pH 7,2), 2.10^{-2} succinate de sodium (omis dans témoins endogènes), $2,8.10^{-5}$ M cytochrome *c* (Bœhringer A. G., Mannheim), 10^{-4} M KCN, 10^{-3} M ATP, 10^{-3} M $CaCl^2$ et 0,3 ml suspension mitochondrienne en tampon mannitolphosphates pH 7,2 dans volume total de 3,1 ml.

mination des protéines par la méthode du biuret [10]. Nous avons mesuré l'activité de la déshydrogénase succinique avec la méthode spectrophotométrique [7], basée sur le principe de la mesure de l'augmentation de l'extinction à 550 mμ ($+\Delta E_{550\,m\mu}$) du cytochrome *c* réduit en présence de succinate. Il a été tenu compte des variations d'extinction des témoins endogènes (sans succinate) pour l'établissement des courbes d'activité (*fig.* 1).

Nos résultats montrent que les mitochondries isolées de cultures protopérithéciales sur milieu saccharose présentent une activité succinodéshydrogénasique quatre à cinq fois plus élevée que celle des mitochondries isolées des cultures conidiennes sur acétate.

En outre, le fait que l'activité enzymatique spécifique des mitochondries du *Neurospora* sur saccharose ($+ \Delta E_{550\,m\mu} =$ 0,8/mg protéine/15 mn) soit huit fois plus élevée que celle des homogénats bruts correspondants (*voir* plus haut, environ *idem* pour cultures 6 et 9 jours) est une bonne confirmation, chez un champignon, de la localisation mitochondrienne de la déshydrogénase succinique ([11]).

D'autre part, le taux relatif de l'activité succino-déshydrogénasique, tant des extraits bruts (25 %) que des mitochondries isolées des cultures conidiennes sur acétate (20-25 %, *fig.* 1), est de même ordre que celui précédemment mesuré dans les extraits bruts des cultures conidiennes sur saccharose à 37° ([3]), par rapport aux cultures de référence sur saccharose à 25°. La déficience de la déshydrogénase succinique peut donc être réalisée par deux moyens bien distincts, l'un physique, par thermoinactivation *in vivo* (37°), le second chimique, par imposition de l'acétate comme unique source de C. Dans ce dernier cas, nous pouvons penser que c'est l'intense activité isocitratasique induite par l'acétate ([5]) qui, en provoquant le détournement du cycle de Krebs au niveau de l'isocitrate, détermine la déficience d'activité de la déshydrogénase succinique comme conséquence probable d'un ralentissement de biosynthèse imposé par la restriction d'usage de l'enzyme dans ces conditions d'alternative métabolique.

Enfin, sur le plan morphogénétique, on peut souligner que dans les deux cas de déficience de la déshydrogénase succinique, la différenciation dans le sens femelle (ascogones → protopérithèces) est réprimée au profit de la conidiogenèse.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) M. WESTERGAARD et H. K. MITCHELL, *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 573.
([2]) M. WESTERGAARD et H. M. HIRSCH, *Symp. Colston Res. Soc.*, 7, 1954, p. 171.
([3]) G. TURIAN, *Path. Microbiol.*, 23, 1960, p. 687.
([4]) G. TURIAN, *Path. Microbiol.*, 24, 1961, p. 819.
([5]) G. TURIAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1374.
([6]) H. L. KORNBERG, *Ann. Rev. Microbiol.*, 14, 1959, p. 49.
([7]) S. J. COOPERSTEIN, A. LAZAROW et N. J. KURFESS, *J. biol. Chem.*, 186, 1950, p. 129.
([8]) M. ZALOKAR, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 555.
([9]) F. A. HASKINS, A. TISSIÈRES, H. K. MITCHELL et M. B. MITCHELL, *J. biol. Chem.*, 200, 1953, p. 819.
([10]) Méthode de GORNALL et coll., Methods *in* S. P. COLOWICK et N. O. KAPLAN, *Enzymology*, III, Acad. Press, New York, 1957, p. 450.
([11]) W. C. SCHNEIDER et G. H. HOGEBOOM, *J. Nat. Cancer Inst.*, 10, 1950, p. 969.

(*Institut de Botanique générale, Université de Genève.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de substances inhibitrices dans les caryopses immatures de Blé « Fylgia »*. Note de Mme **Camille Hubac**, présentée par M. Raoul Combes.

Il y a, dans les caryopses immatures de Blé « Fylgia », un complexe inhibiteur comportant deux sortes de substances, les unes liposolubles, les autres hydrosolubles, ces dernières elles-mêmes fractionnables en deux groupes séparables par chromatographie.

Nous avons remarqué que les caryopses immatures de Blé « Fylgia » ne germaient pas, bien que les embryons isolés de caryopses de même état d'immaturité puissent germer sur un milieu de culture approprié (1). Nous avons cherché à interpréter ce fait.

Si l'on fait un broyat de caryopses immatures, et qu'on le dilue dans l'eau, et qu'on introduise le broyat obtenu à raison de 1 % dans un milieu de culture pour plantules, on constate que des caryopses mûrs de Blé, alors aptes à germer, ont leur germination inhibée dans un tel milieu. De plus, l'inhibition n'est pas spécifique du Blé; elle se retrouve aussi bien vis-à-vis de la germination d'autres semences, en particulier celles du Cresson alénois (2), *Lepidium sativum* L. Ce sont d'ailleurs ces dernières qui nous servent de test de germination. Dans notre cas, ce test consiste à mesurer la longueur de l'hypocotyle, du collet à la base des cotylédons, après 3 jours de germination à 25°C.

Nous avons étudié, à l'aide de ce test, les caractères de l'inhibition. Nous avons constaté que le pouvoir inhibiteur du filtrat aqueux obtenu à partir du broyat est thermostable. De plus, suivant la concentration de l'extrait, il y a inhibition de croissance, ou inhibition de germination.

Le pouvoir inhibiteur est variable selon le degré de maturité et les caryopses les plus immatures présentent le maximum d'activité.

Des études de solubilité nous ont montré qu'il ne s'agissait pas d'un seul inhibiteur, mais d'un complexe d'inhibiteurs comportant au moins deux groupes de substances, les unes solubles dans l'eau, les autres dans l'éther.

Nous avons essayé de localiser la place de ces inhibiteurs dans les caryopses immatures : Nous avons remarqué, comme le montre la figure 1 où nous avons utilisé des extraits des différentes parties des caryopses, que les inhibiteurs sont contenus dans le tégument interne et dans l'albumen. Le tégument externe n'en contient pas, ce qui explique pourquoi la simple ablation du tégument externe (3) ne permet pas la germination; mais si cette ablation est suivie de lavage prolongé sous eau courante, il peut y avoir ensuite germination dans environ 50 % des cas : en effet, les substances hydrosolubles contenues dans le tégument interne et dans l'albumen sont entraînées par l'eau et avec elles les inhibiteurs de même

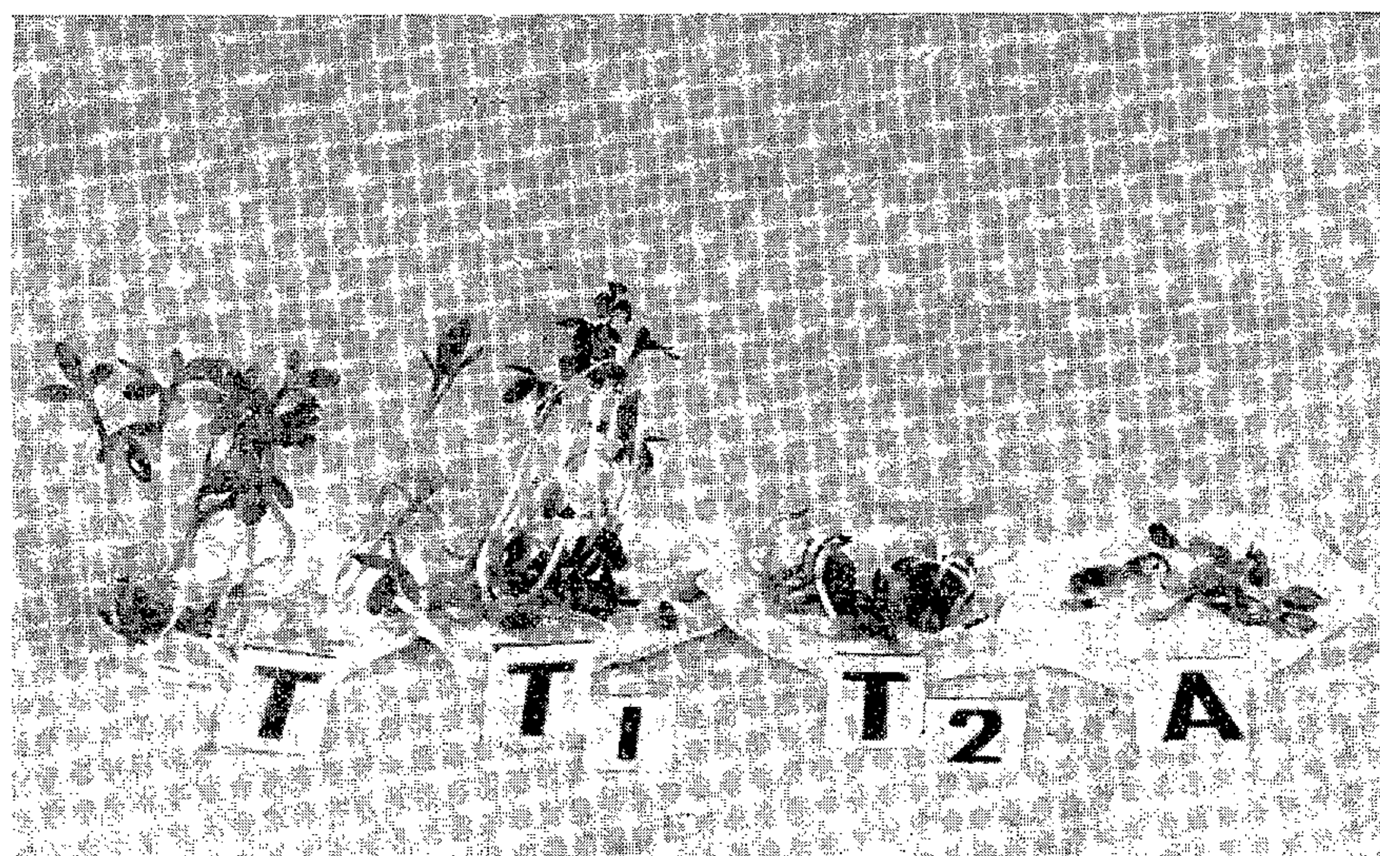
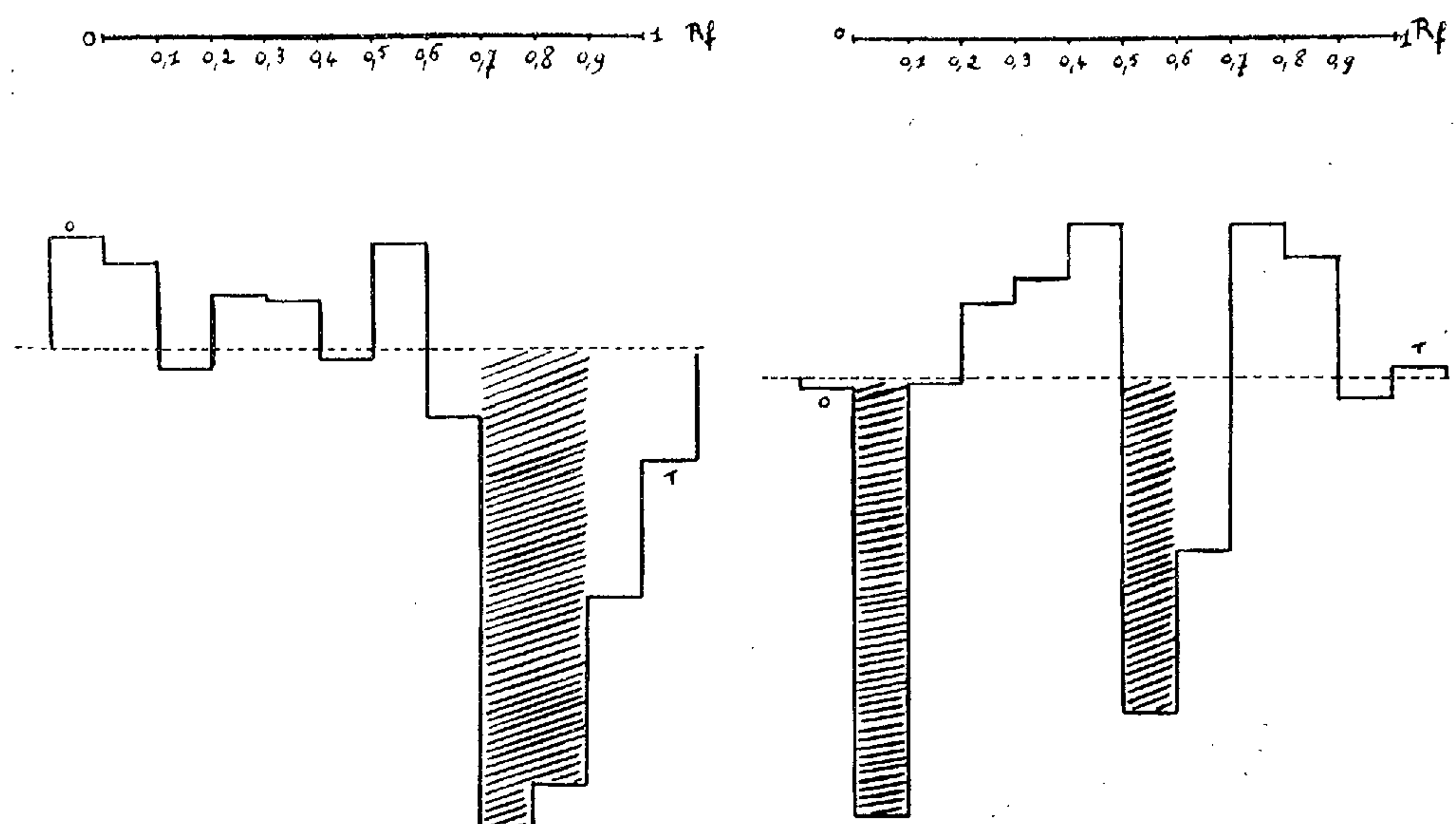


Fig. 1.

Fig. 1. — Localisation des inhibiteurs; test de germination du Cresson alénois selon l'extrait considéré : T, témoin sans inhibiteur; T_1, extrait de tégument externe du caryopse; T_2, extrait de tégument interne; A, extrait d'albumen.



CHROMATOGRAPHIE DANS L'ISOPROPANOL D'UN EXTRAIT ÉTHÉRÉ DE BLÉ FYLGIA IMMATURE

CHROMATOGRAPHIE DANS L'HEXANE D'UN EXTRAIT AQUEUX DE BLÉ FYLGIA IMMATURE

Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Histogramme correspondant à la chromatographie d'un extrait liposoluble dans le mélange isopropanol-ammoniaque-eau.
(En hachures, les régions inhibitrices.)

Fig. 3. — Histogramme correspondant à la chromatographie d'un extrait hydrosoluble dans le mélange hexane-chloroforme-eau (id.).

solubilité, tandis que le groupe inhibiteur liposoluble continue à provoquer une inhibition partielle.

En ce qui concerne ce dernier groupe, nous avons essayé de purifier les extraits obtenus. Des chromatographies ascendantes [4] sur bandes de papier Whatman 3 MM, en employant le mélange isopropanol-ammoniaque-eau (80-0,2-19,8) nous ont permis de localiser l'inhibition à un R_f 0,7-0,9.

Quant à l'extrait hydrosoluble, il est caractérisé nettement par la séparation de son activité inhibitrice en deux zones situées à R_f 0-0,1 d'une part, et 0,5-0,6 d'autre part, lors de la chromatographie ascendante dans l'hexane-chloroforme-eau (75-15-10).

Nous poursuivons actuellement la purification des extraits et, en plus des méthodes chromatographiques, nous utilisons la technique des échangeurs d'ions mélangés [1] dans le but d'identifier les substances responsables de l'inhibition de la germination des caryopses immatures.

(1) G. Beauchesne, *Thèse : Recherches sur les substances de croissance du Maïs immature. Séparation de ces substances en trois groupes et isolement d'une « purine active » à partir de l'un de ces groupes*, Librairie générale de l'Enseignement, Paris, 1961.

(2) M. Evenari, *Bot. Rev.* (*Germination inhibitors*), 15, n° 3, 1949, p. 153-194.

(3) C. Hubac, *Thèse de 3e Cycle : Recherches sur l'évolution de l'aptitude à l'anhydrobiose au cours de la vie embryonnaire et de la germination*, Paris, 1961.

(4) J. P. Nitsch, *Methods for investigation of natural auxins and growth inhibitors.* In « *The chemistry and mode of action of plant growth substances* ». Butterworths Scient. Public., London, 1955, 31 pages.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De quelques glucides nouveaux de la vigne et du vin.* Note de M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

A côté du glucose, du fructose et du saccharose, sont réguliers et relativement abondants dans la vigne le raffinose et le stachyose, et dans le vin, à côté du fructose et du glucose, le ribose, le galactose, le xylose, etc.

La vigne et surtout le vin contiennent de nombreux glucides dont la présence n'a jamais été signalée, parce que masqués par de plus abondants, ils sont difficilement mis en évidence, même par chromatographie, lorsque celle-ci n'est pas faite sur des produits assez purs.

Pour obtenir des glucides purs, les vins ou les extraits d'organes de vigne ont été passés :

1° sur résine cationique, Dowex 50, qui retient les acides aminés et les peptides basiques;

2° sur résine anionique, Dowex 1, préparée au carbonate d'ammonium, qui retient les acides organiques et les acides uroniques;

3° déféqués à l'acétate neutre de plomb qui entraîne les protides, les pentosanes, les colorants, etc.;

4° l'excès de plomb est enlevé par H_2S et l'acide acétique restant est chassé par évaporation sous vide.

La chromatographie a été réalisée sur papier Arches 302 ou 304 en double dimension avec plusieurs solvants :

Solvant A : butanol-acide acétique-eau, 4-1-5;
» B : phénol saturé d'eau;
» C : butanol-éthanol-eau, 5-1-4.

Dans tous les organes de la vigne, on trouve à côté du fructose et du glucose, du saccharose comme l'a montré Guichard [1]. Stoev et ses collaborateurs ont signalé la présence, uniquement pendant la période hivernale, de maltose dans les racines et les parties aériennes des vignes bulgares; ils ont utilisé la chromatographie avec un seul solvant et un seul révélateur, le phtalate d'aniline qui révèle d'ailleurs assez mal les holosides [2]. Pendant cette période de repos de la végétation abonde, jusqu'à dépasser parfois le saccharose et représenter plus du tiers des glucides présents, non pas le maltose, mais deux holosides qui sont présents aussi en moindre quantité dans la plupart des organes de la vigne même en période végétative, et que nous avons identifiés au raffinose et au stachyose.

Ces holosides contiennent, en effet, tous les deux un cétose (mis facilement en évidence par un révélateur tel que l'urée) qui se détache facilement par hydrolyse faible et qui n'est autre que le fructose. Ces deux holosides

ont d'ailleurs les mêmes réactions que le raffinose et le stachyose utilisés comme témoins et le même R_f dans nos trois solvants : 0,05 et 0,03 avec le solvant A, 0,27 et 0,16 avec le solvant B, 0,07 et 0,065 avec le solvant C.

Dans le vin, les glucides sont peu abondants lorsque la fermentation est achevée et leur somme totale se situe ordinairement entre 1 et 3 g/l. Ils sont cependant assez nombreux et l'on voit apparaître sur un chromatogramme en double dimension une dizaine de taches représentant chacune un glucide dont la concentration moyenne dans le vin est souvent inférieure à 0,01 %.

Trois groupes peuvent être distingués dans cet ensemble : les hexoses, les pentoses et les holosides.

Les hexoses sont représentés par un cétose, le fructose et deux aldoses, le glucose et le galactose; ce dernier, moins fermentescible tend à devenir plus abondant que le glucose.

Le plus abondant des pentoses est toujours l'arabinose. A côté de lui se situent régulièrement, et par ordre d'importance, trois autres taches dont les R_f sont avec nos trois solvants, pour la première 0,39, 0,59 et 0,24; pour la deuxième 0,28, 0,44 et 0,20 et pour la troisième 0,37, 0,59 et 0,30. Ces R_f sont ceux du ribose, du xylose et du rhamnose; les réactions coïncident elles aussi avec celles des glucides témoins pour les révélateurs caractéristiques des aldoses, des pentoses, des méthylpentoses, etc.

Une cinquième tache se situe dans la région des pentoses, en réalité plus loin encore par son R_f dans tous les solvants. Son R_f dans le solvant B (phénol saturé d'eau) est de 0,73, exactement celui du désoxyribose. Certaines réactions assez peu spécifiques d'ailleurs, coïncideraient avec le désoxyribose, mais le R_f dans le butanol-acétique 0,45, et celui dans le troisième solvant ne coïncident pas tout à fait, et surtout manque la réponse positive aux réactifs spécifiques des désoses, en particulier à la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde [3] : l'identification est encore à faire.

Bien que la présence de deux à cinq holosides soit assez régulière dans les vins que nous avons étudiés, leur identification, par suite de leur faible abondance s'avère assez délicate. Le mélibiose est probable, mais les glucides qui l'accompagnent sont encore à l'étude.

Quoi qu'il en soit, il convient d'ajouter à la liste des glucides de la vigne, le raffinose et le stachyose, et à celle du vin le ribose et le galactose qui dépassent parfois assez largement 0,01 % et le xylose qui avec le rhamnose, et les autres glucides non identifiés se situent ordinairement aux environs ou au-dessous de ce taux.

(1) C. Guichard, *Contribution à l'étude des glucides de la vigne et de certains fruits* (*Thèse Sciences*, Bordeaux, 1953).

(2) K. D. Stoev, P. T. Mamarov et J. B. Benchev, *Fiziol. Rasten. S. S. S. R.*, 7, nº 2, 1960, p. 145-150.

(3) J. T. Edward et D. M. Waldron, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3631-3634.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la culture en atmosphère confinée de tissus tumoraux de Tabac et de Scorsonère.* Note (*) de Mme **Maria Ivone Duarte**, transmise par M. Roger Gautheret.

Des essais effectués sur des tissus de crown-gall de Tabac et de Scorsonère et des tissus anergiés de Tabac, n'ont pas permis de conclure que la culture en atmosphère confinée provoque la régression de leurs propriétés tumorales. La culture, dans ces conditions, a simplement comme effet d'inhiber la croissance.

Kehr et Smith (1954) (1) ont constaté l'existence d'une régression des propriétés tumorales des tissus provenant de tumeurs génétiques de l'hybride *Nicotiana glauca* × *Nicotiana Langsdorffii*, lorsque ces tissus étaient cultivés, pendant un certain temps, en atmosphère confinée. Cette régression s'exprime en particulier par le fait que les tissus tumoraux, qui sont initialement insensibles à l'égard des propriétés stimulantes de l'auxine, acquièrent une certaine sensibilité.

Nous avons pensé que le même effet pourrait être observé sur d'autres tissus tumoraux d'origine différente, par exemple, les tissus de crown-gall et les tissus anergiés.

Dans ce but, nous avons entrepris un premier essai en cultivant les tissus d'une souche de crown-gall de Tabac en tubes scellés, soit sur un milieu contenant de l'acide indolacétique à la concentration de 10^{-7}, soit sur un milieu dépourvu d'auxine. En même temps, nous avons mis en culture des fragments des mêmes tissus en atmosphère aérée, sur des milieux identiques.

Au bout d'un mois, on a prélevé des cultures dans la moitié des tubes scellés et au bout de deux mois, dans l'autre moitié. Les colonies ont été divisées en deux fragments que nous avons repiqués, l'un sur un milieu contenant une dose d'acide indolacétique de 10^{-7}, l'autre sur un milieu sans auxine. On a procédé de la même façon pour les colonies témoins.

Les explantats ont été pesés au bout d'un et de deux mois.

Dans un deuxième essai nous avons procédé de façon semblable avec des tissus anergiés de Tabac.

Le tableau I montre les résultats obtenus dans ces deux essais, au bout de chaque prélèvement.

Les nombres traduisent une diminution de la croissance des cultures asphyxiées par rapport aux cultures témoins, diminution particulièrement nette dans le cas des tissus de crown-gall. Deux mois de culture en tubes scellés ont provoqué la mort de la quasi-totalité des cultures, aussi bien pour les tissus de crown-gall que pour les tissus anergiés. Mais, en examinant le tableau I, on constate, en outre que, l'asphyxie n'a rendu, en aucun cas, les cultures sensibles à l'auxine, ce qui aurait dû être le cas si les tissus avaient subi une régression de leurs propriétés tumorales.

TABLEAU I.

Effet de la culture en atmosphère confinée sur la croissance des tissus de Tabac.

Concentration d'auxine dans le milieu des tubes scellés.	Concentration d'auxine dans le milieu après repiquage et culture à l'air libre.	Accroissement des tissus cultivés en atmosphère confinée (mg).				Accroissement des tissus cultivés normalement en atmosphère aérée (mg).			
		1 mois puis repiqués en atmosphère aérée.		2 mois puis repiqués en atmosphère aérée.		1 mois puis repiqués en atmosphère aérée.		2 mois puis repiqués en atmosphère aérée.	
		1 mois.	2 mois.	1 mois.	2 mois.	1 mois.	2 mois.	1 mois.	2 mois.
				Crown-gall de Tabac.					
0	0	219	578	104	+	331	952	334	917
	1.10^{-7}	175	508	+	–	297	876	295	747
1.10^{-7}	0	134	418	180	373	288	917	497	884
	1.10^{-7}	157	463	+	–	307	888	391	650
				Tabac anergié.					
0	0	1 065	3 729	+	–	1 324	3 365	1 931	2 812
	1.10^{-7}	1 247	3 991	+	–	2 019	4 781	2 069	2 604
1.10^{-7}	0	1 262	3 494	+	–	1 968	4 629	1 967	2 905
	1.10^{-7}	715	3 312	+	–	2 383	4 705	2 168	2 821

+ indique que les cultures étaient nécrosées.

TABLEAU II.

Effet de la culture en atmosphère confinée sur la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère.

Concentration d'auxine dans le milieu des tubes scellés.	Concentration d'auxine dans le milieu après repiquage et culture à l'air libre.	Accroissement des tissus cultivés en atmosphère confinée (mg).		Accroissement des tissus cultivés normalement en atmosphère aérée (mg).	
		Au bout de 5 semaines en tubes scellés.	4 semaines après repiquage en atmosphère aérée.	Au bout de 5 semaines.	4 semaines après repiquage.
0	0	168	492	2 625	1 581
1.10^{-8}	0	224	328	2 355	1 622
	1.10^{-8}		320		1 324
1.10^{-7}	0	177	236	2 021	1 259
	1.10^{-7}		204		973
1.10^{-6}	0	154	121	1 912	1 397
	1.10^{-6}		86		831
1.10^{-5}	0	83	61	1 168	800
	1.10^{-5}		58		330

Une autre expérience a été faite sur des tissus de crown-gall de Scorsonère. Ces tissus ont été cultivés en tubes scellés sur des milieux contenant de l'acide indolacétique aux concentrations de 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7} et 10^{-8} et sur un milieu sans auxine. Un nombre égal de cultures a été repiqué sur des milieux identiques, en atmosphère aérée, comme témoins. On a laissé les cultures pendant cinq semaines en atmosphère confinée et, comme dans les essais antérieurs, on les a divisées en deux fragments, en repiquant l'un sur un milieu contenant la même concentration d'auxine que dans les conditions antérieures, l'autre sur un milieu sans auxine. On a procédé de façon semblable pour les témoins.

Les explantats ont été pesés au bout d'un mois de culture en milieu aéré. Les résultats de ces pesées sont présentés dans le tableau II.

On constate que ces résultats sont semblables à ceux obtenus sur Tabac mais, dans le cas des tissus de Scorsonère, l'asphyxie a eu un effet inhibiteur plus net sur la croissance des tissus et cet effet a été d'autant plus marqué que la concentration d'auxine dans le milieu de culture était plus élevée. D'autre part, ici encore, la culture en atmosphère confinée n'a pas rendu les tissus sensibles à l'égard des propriétés stimulantes de l'auxine comme cela aurait dû être le cas s'ils avaient subi une régression de leurs propriétés tumorales.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) A. E. Kehr et H. H. Smith, *Genetic Tumors* in Nicotiana *Hybrids, Brookhaven Symposia in Biology*, n° 6, 1954, p. 55-78.

CYTOLOGIE. — *Premiers résultats d'une étude au microscope électronique des yeux des Crustacés.* Note de M. **André Mayrat**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les recherches entreprises à l'aide du microscope électronique sur les yeux composés des Arthropodes n'ont guère porté jusqu'ici que sur les Insectes et les Mérostomacés, et encore se sont-elles pratiquement limitées à l'étude du rhabdome. J'ai concentré mes efforts sur les yeux d'un Crustacé Mysidacé, *Praunus flexuosus* (O. F. Müller), que j'avais déjà étudié à fond par les méthodes de microscopie optique (1).

Les deux cellules cornéagènes (co) coiffent l'extrémité distale de l'ommatidie, position classique chez les Crustacés, mais les grossissements atteints révèlent qu'elles se prolongent sous la forme d'une lame cytoplasmique mince (0,2 μ en moyenne) sur tout le pourtour du cristallin, jusqu'à la rétinule. Cette constatation est très intéressante du point de vue de l'anatomie comparée, car elle confirme l'homologie, découverte par Hesse, entre cellules cornéagènes et cellules pigmentaires principales des Insectes.

Le complexe cristallinien est constitué de quatre cellules dont deux seulement, les cristalliniennes principales (cp), participent chez *Praunus* à la formation du cône cristallin (cr). Dans celui-ci, on peut distinguer une écorce (ou manteau) constituée de fins granules régulièrement répartis (800 au μ^2 environ) dans un substrat plus clair, et un « noyau » formé d'une matière homogène dense (par confluence des granules ?), seulement trouée de petites vacuoles en son centre (images de dégénérescence ?). Les deux cellules cristalliniennes accessoires (ca) entourent complètement les principales, si bien qu'on reconnaît sur les côtés du cône, du centre vers la périphérie, trois minces couches de cytoplasme de 0,1 à 0,5 μ d'épaisseur : couches cristalliniennes principale et accessoire et couche cornéagène.

Explication des planches.

Sur chaque figure le segment de droite représente 1 μ.
Explication des abréviations dans le texte.

Planche I.

Fig. 1. — Extrémité distale de l'ommatidie, montrant l'origine des trois lames de cytoplasme entourant le cône, et un noyau cornéagène (G × 11 200).
Fig. 2. — Structure de la cornée, feuilletée sauf dans la couche externe (G × 10 700).
Fig. 3. — Coupe à la base des énergides iridiennes, montrant la zone axiale bourrée de mitochondries (μ) et des figures suggérant la formation du pigment absorbant dans la « membrane » double. En (v) le cytoplasme visuel (G × 3 900).
Fig. 4. — Coupe plus distale : à ce niveau l'axe des énergides est occupé par le pigment réfléchissant (r) de l'iridotapétum (G × 7 400).
Fig. 5. — Coupe à la base du cristallin montrant la texture grenue de son écorce, et la coïncidence entre les plans de séparation des deux cellules cornéagènes et des deux cristalliniennes principales (G × 18 000).

Planche I.

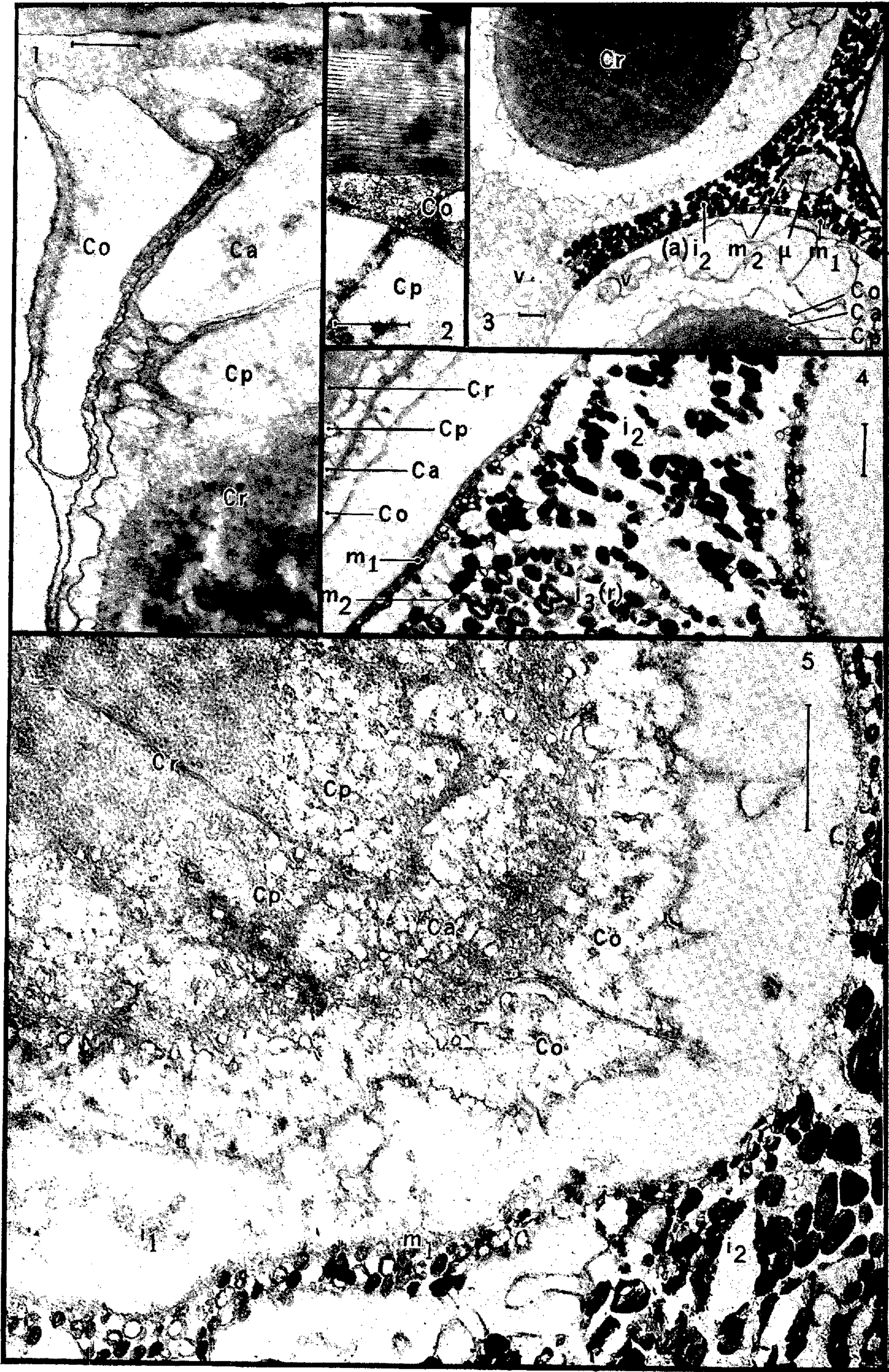

1
Co
Ca
Cp
Cr
Co
Cp
2
Cr
(a) i2 m2 μ m1
v
v
3
Co
Ca
Cp
4
Cr
Cp
Ca
Co
m1
m2
i2
i3 (r)
5
Cr
Cp
Cp
Ca
Co
Co
i1
m1
i2

PLANCHE II.

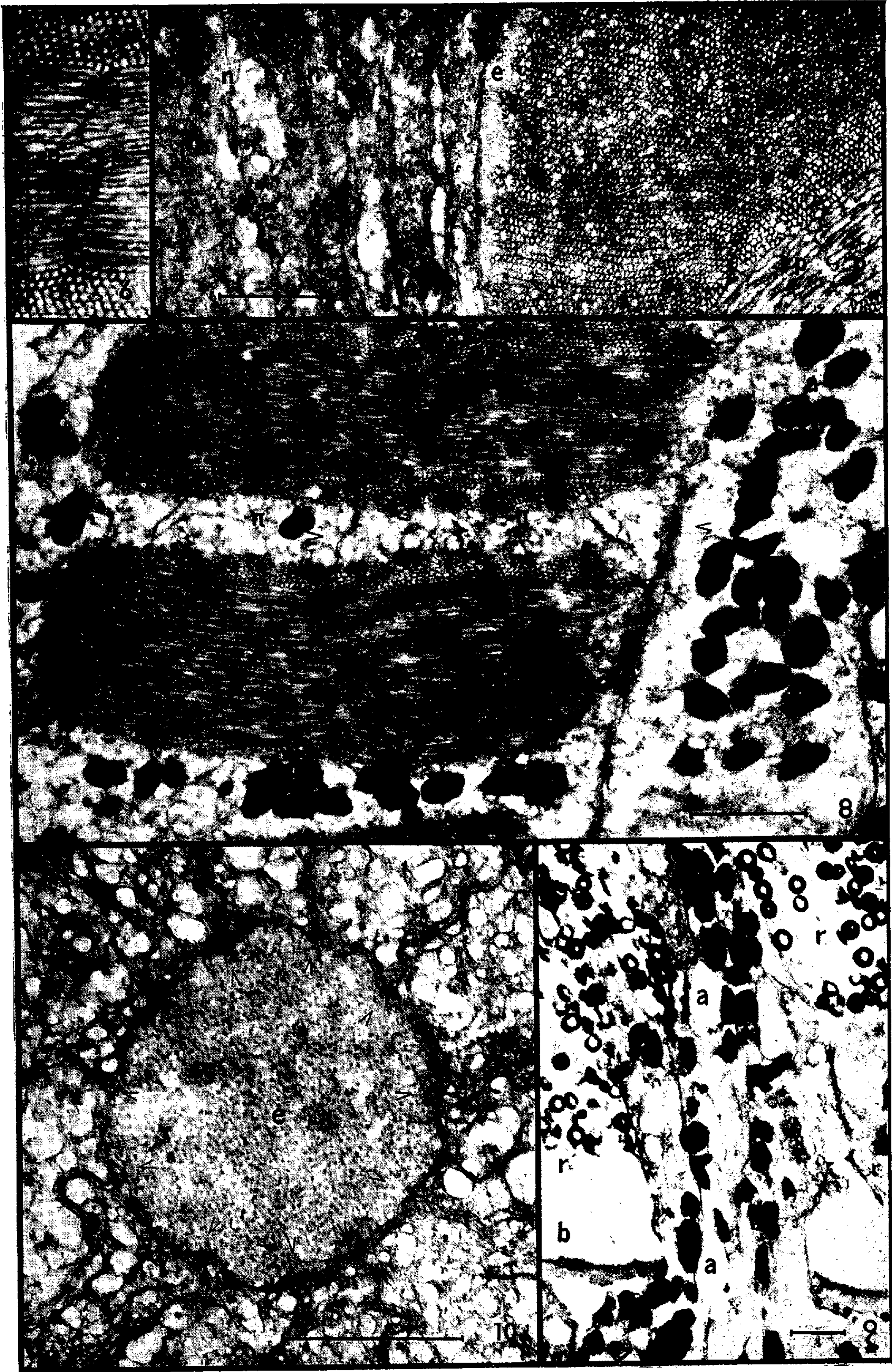


PLANCHE II.

Fig. 6. — Affrontement des tubules des demi-plaquettes (G × 21 200).
Fig. 7. — Coupe longitudinale à la partie distale du rhabdome : plaquettes, collet et nodules (G × 16 300).
Fig. 8. — Coupe longitudinale tangentielle au rhabdome. *En haut,* on voit les tubules de la demi-plaquettes (p) de droite s'ouvrir dans le cytoplasme; *au milieu,* les bords bords supérieurs et inférieurs des demi-plaquettes (b) sont seuls atteints par la coupe, et l'on distingue (flèches) le contour de la cellule formatrice de droite (G × 16 800).
Fig. 9. — Base d'une ommatidie montrant le pigment tapétal et la traversée de la membrane basale par les fibres postrétiniennes (G × 7 600).
Fig. 10. — Coupe transversale de l'épirhabdome montrant sa texture grenue. Les flèches indiquent les limites entre cellules adjacentes (G × 25 800).

Le rhabdome, court, occupe à peine le tiers proximal de la rétinule. Les rhabdomères sont formés de tubules empilés, disposés dans des plans perpendiculaires à l'axe de l'ommatidie comme chez les autres Arthropodes à yeux bien développés; mais leur forme discontinue et leur disposition intriquée sont spéciales à une partie des Malacostracés, partie qui se trouve correspondre à l'ancien groupe des Podophtalmes. Il y a chez *Praunus* 25 plaquettes environ, étroitement accolées, pour une longueur totale de 20 μ; chacune est donnée par deux paires opposées de cellules rétiniennes dont les tubules, tous parallèles, s'affrontent au centre par leurs extrémités fermées, selon une surface plus ou moins plane de séparation en demi-plaquettes. Il y a deux directions perpendiculaires de tubules, alternant d'une plaquette à l'autre, et leurs sections longitudinales (p) et transversales (π) coexistent sur une coupe convenablement orientée. A leur extrémité antiaxiale les tubules s'ouvrent directement dans le cytoplasme rétinien, de façon plus nette que chez les Insectes. Ce fait et divers autres détails de structure me conduisent à la même conclusion que Miller [2] : les rhabdomères ne sont pas des sécrétions cellulaires, mais des plages de villosités, hérissant en brosse serrée la surface de la cellule (microvilli). Le collet (c), formation de 7 μ de haut surmontant le rhabdome, présente la même structure; toutefois les tubules, tous orientés dans le même sens, y sont moins serrés, séparés et non étroitement accolés. Leur diamètre est le même dans les deux cas : 0,04 μ environ.

L'une des huit cellules visuelles, la rétinienne principale, joue le rôle d'une paire de cellules dans la formation du rhabdome, et la huitième, à cytoplasme plus lâche, occupe l'axe de la rétinule dans son tiers distal; là se trouve son noyau, rejeté partiellement dans un lobe latéral, situé sur un des côtés de la rétinienne principale. Ce lobe, après s'être aminci, se prolonge dans le tiers médian jusqu'au collet, et trois autres lobes l'accompagnent, séparant les paires de cellules visuelles associées dans la formation des plaquettes. Ce sont peut-être ces quatre lobes qui donnent naissance au collet. Entre le collet et le corps de la rétinienne accessoire, dans l'axe de la rétinule (tiers médian), puis autour de ce corps, sous la forme de quatre branches, on trouve la formation à laquelle j'ai donné

le nom d'épirhabdome (e). Sa texture grenue est semblable à celle de l'écorce du cristallin.

Le cytoplasme des sept cellules visuelles contient à tous les niveaux de nombreuses mitochondries et un ergastoplasme abondant. De petits nodules (n) à contour plus ou moins circulaire, ayant l'aspect de tubules rhabdomiens coupés transversalement, sont surtout abondants au niveau du collet et au-dessus de la basale de l'œil (b). La taille régulière et la disposition serrée de leurs éléments ne permettent pas de les assimiler aux « fenestrated bodies » de Fernândez-Morán ([3]) (qui sont des multi-vesicular bodies ?). Enfin, au voisinage du rhabdome, le cytoplasme des sept cellules visuelles contient des grains allongés (a) d'un pigment absorbant pseudomélanique, ayant en moyenne 0,7 μ de long sur 0,5 de diamètre. Je n'ai pas trouvé trace des neurofibrilles si chères à Hesse et à Nowikoff.

Entre les ommatidies, on trouve deux catégories de cellules pigmentaires. Proximalement les cellules tapétales contiennent un pigment réfléchissant (r) s'altérant assez facilement sous l'effet du bombardement électronique. Ses granules sont sphériques et se composent d'un noyau clair et d'une enveloppe très osmiophile, de 0,12 μ d'épaisseur environ pour 0,5 de diamètre extérieur. Cette structure n'est sans doute pas étrangère à leurs propriétés réfléchissantes.

Distalement les « cellules » iridiennes (d'ailleurs réunies en un syncytium) ont une structure extraordinairement complexe. Dans chaque énergide le noyau, distal, est entouré d'une petite quantité de cytoplasme très finement granuleux qui se prolonge en une lame mince (i_1), par endroits imperceptible, sur le pourtour d'une partie proximale pigmentaire. Celle-ci est limitée sur ses faces latérales par une sorte de membrane formée de deux lamelles distantes de 0,2 μ environ, enserrant entre elles des sphérules dont le diamètre varie autour de 0,15 μ et qui sont les unes creuses, les autres opaques (m_1); elle redevient une lame simple aux extrémités. Les colonnes pigmentaires elles-mêmes comprennent une partie périphérique (i_2) remplie de pigment sombre semblable à celui des cellules visuelles (peut-être fabriqué dans la « membrane ») avec quelques rares mitochondries, et une partie centrale (i_3), bien délimitée de la précédente par une lamelle simple (m_2), formée proximalement d'une zone très riche en mitochondries groupées en colonnettes, et distalement d'un amas de pigment réfléchissant ayant même structure que le pigment tapétal (iridotapetum), mêlé à quelques mitochondries.

(1) A. Mayrat, *Arch. Zool. exp. gén.*, 93, 1956, p. 319-363.
(2) W. H. Miller, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 3, 1957, p. 421-428.
(3) H. Fernández-Morán, *Exp. Cell. Res., Suppl.*, 5, 1958, p. 586-644.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.*)
105, *boulevard Raspail, Paris*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Données expérimentales sur l'organogenèse hépatique chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mme **Nicole Le Douarin**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans l'organogenèse normale, le foie se forme à partir de territoires latéraux s'étendant, chez l'embryon de deux jours d'incubation, jusqu'au 15e somite environ. Si l'on sépare ce territoire en deux parties par un obstacle transversal, seule la zone présomptive située crânialement fournit du foie. Les obstacles empêchant la progression antéro-postérieure de la différenciation hépatique, la zone postérieure reste indifférenciée.

L'étude des Poulets omphalocéphales a permis à Ét. Wolff (1) de confirmer expérimentalement que le foie est à l'origine un organe pair, se formant à partir de deux ébauches situées dans les régions antéro-latérales droite et gauche du tube digestif. Des expériences réalisées précédemment (2) m'ont amenée à localiser les territoires présomptifs du foie chez l'embryon de Poulet de 2 jours d'incubation. Ces territoires sont situés de part et d'autre de l'axe somitique et s'étendent en arrière jusqu'au niveau de la 15e paire de somites environ. Lors de la fermeture de la gouttière intestinale, les deux ébauches du foie s'unissent ventralement puis donnent naissance aux bourgeons hépatiques. Ces derniers s'accroissent ensuite [Brouha (3)] tandis que la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal progresse vers l'arrière. Je me suis posé la question de savoir s'il était possible d'arrêter la progression de la différenciation du foie par l'interposition d'un obstacle transversal à un niveau déterminé du territoire présomptif hépatique.

Méthode utilisée. — Chez des embryons de stade 9 à 15 somites, deux fentes sont pratiquées de part et d'autre de l'axe nerveux jusqu'à l'aire opaque. Un fragment rectangulaire de membrane coquillière est introduit dans chaque fente, perpendiculairement au plan de l'embryon (*fig.* 1). Les embryons sont étudiés au 5e ou 6e jour de l'incubation.

Résultats. — Chez les embryons opérés, le repli cardiaque ne franchit pas la barrière constituée par les obstacles. Donc le cœur reste en avant de ceux-ci, et la fermeture ventrale de l'embryon ne s'effectue pas entre eux et l'ombilic intestinal. Seuls les dérivés dorsaux de l'endoderme évoluent normalement.

1. *Obstacles placés en arrière du 15e somite.* — Les territoires hépatiques présomptifs étant entièrement situés en avant des obstacles, le foie est normal. Le tube digestif est complet et fermé jusqu'à la grande anse intestinale. Celle-ci est ouverte ventralement jusqu'à l'ombilic et reste très courte.

2. *Obstacles placés en arrière du 8e somite.* — Seule la partie du territoire hépatique située en avant des obstacles se différencie, si bien que le foie est nettement plus petit que la normale. Le tube digestif est ouvert entre l'estomac et l'ombilic.

3. *Obstacles placés en arrière du 4e somite.* — Les embryons de cette série expérimentale ont une constitution anatomique très perturbée. Le repli cardiaque est arrêté par les obstacles dans la partie antérieure du cou. Le cœur fait alors hernie à ce niveau; il est anormal car, par suite d'une gêne mécanique, les mouvements morphogénétiques qui lui donnent sa forme définitive n'ont pu s'accomplir. Les bourgeons hépatiques ont également été arrêtés par les obstacles, le foie est alors extrêmement réduit et adhérent au sinus veineux. L'ensemble de cette disposition est identique à celle que j'ai obtenue dans un travail antérieur par la destruction aux rayons X du territoire embryonnaire situé en arrière du 4e somite chez des embryons de 2 jours d'incubation (1). Par ailleurs le gésier se différencie mais reste ouvert sur la ligne médio-ventrale, le pancréas dorsal s'édifie.

On peut conclure de ces expériences que les obstacles ont arrêté la progression vers l'arrière de la différenciation du foie. Le fragment hépatique obtenu résulte en effet de la seule partie du territoire présomptif située en avant des obstacles, et le matériel situé en arrière de ces derniers ne se différencie pas en tissu hépatique.

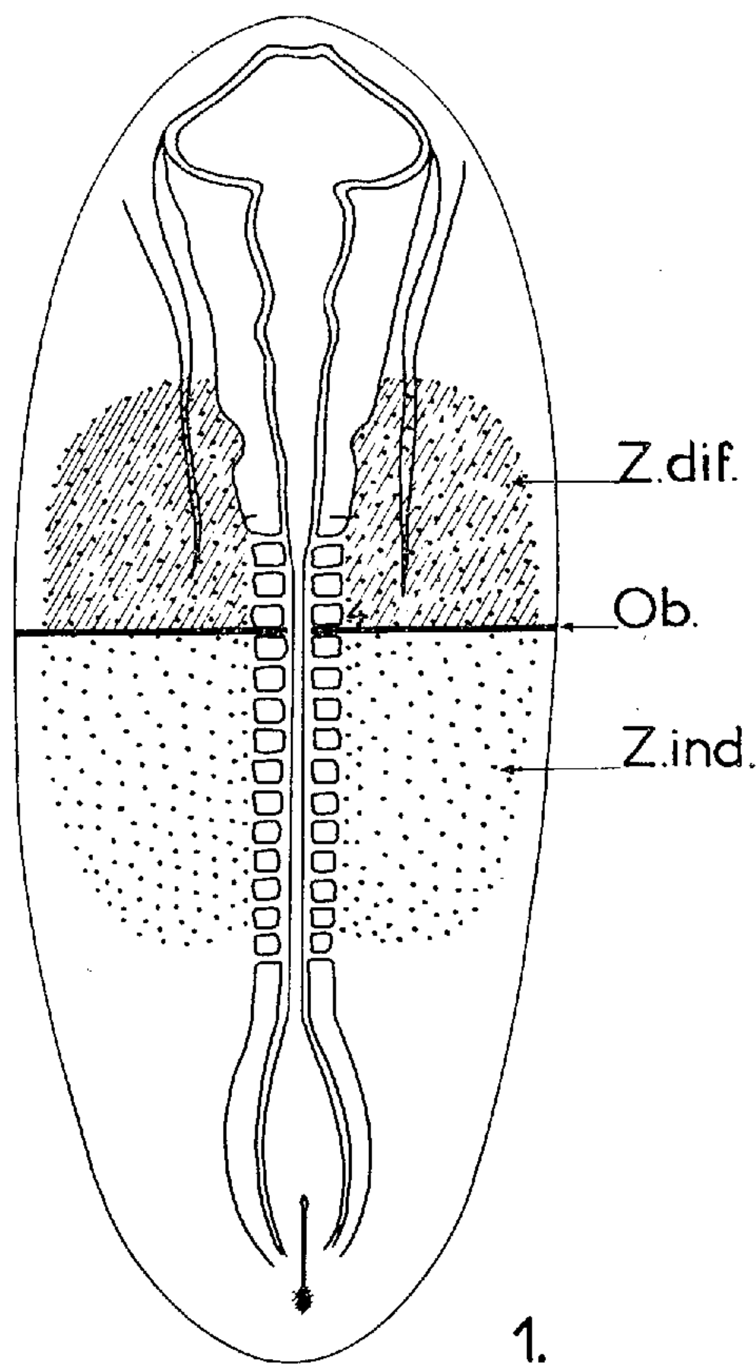
Par contre, les villosités mésodermiques de la splanchnopleure, qui sont normalement colonisées par les travées hépatiques, se forment malgré l'interposition des obstacles. On sait que dans l'organogenèse normale ces villosités, limitées par l'épithélium cœlomique, s'unissent sur la ligne médiane pour former, au début du développement, l'armature mésodermique du foie et se soudent en certains points à la somatopleure, constituant ainsi le septum transversum. Lorsque la fermeture du corps est empêchée par les obstacles, les villosités mésodermiques ne peuvent pas se réunir sur la ligne médiane, elles font hernie dans les cavités cœlomiques droite et gauche sous forme de deux amas de mésenchyme lâche dépourvus de cordons hépatiques.

Les obstacles ont ainsi divisé les territoires présomptifs du foie en deux zones distinctes : la zone antérieure subissant son évolution normale en bourgeons hépatiques et la zone postérieure qui reste indifférenciée, mais où l'on voit cependant se former des ébauches mésodermiques (*fig.* 1).

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'absence de différenciation hépatique dans la région postérieure du territoire présomptif du foie : est-ce le résultat de la non fermeture de la lame endodermique sur la ligne médioventrale, ou est-ce dû au fait que cette région se trouve isolée du matériel antérieur par les obstacles ?

Les travaux d'Ét. Wolff sur les Omphalocéphales permettent d'écarter la première hypothèse. En effet, chez les Omphalocéphales, la région céphalique ayant fait obstacle à la descente du repli cardiaque, le tube digestif antérieur reste ouvert ventralement, mais les deux ébauches hépatiques se différencient latéralement indépendamment l'une de l'autre. Ceci montre que la fermeture de la gouttière endodermique n'est pas nécessaire à la différenciation du foie.

En conclusion, l'absence de différenciation du matériel hépatique présomptif situé en arrière des obstacles est bien due à l'isolement de ce matériel par rapport à la partie antérieure de l'ébauche. Il semble donc que la différenciation du foie s'effectue par un processus de contagion antéropostérieur.



Évolution des territoires présomptifs hépatiques après la position d'obstacles transversaux en arrière du 4ᵉ somite chez un embryon de 15 somites : en avant des obstacles, les territoires fournissent du foie, en arrière le tissu hépatique ne se différencie pas. Z. dif., zone où le foie se différencie; Z. ind., zone restant indifférenciée; Ob., obstacle.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 431; *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 16, 1933, p. 135-193.

(2) N. LE DOUARIN, *Embryol. Exp. Morph.*, 9, 1961, p. 1-8.

(3) M. BROUHA, *J. Anat. Physiol.*, 34, 1898 (*b*), p. 305-363.

(4) N. LE DOUARIN, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 9, 1961, p. 446-455.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *Propriétés activantes des stéroïdes sur la phosphatase acide des canaux de Müller de l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mme **Denise Scheib**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs stéroïdes sexuels ont été éprouvés *in vitro* à pH 5 et 38° sur des homogénats totaux de canaux de Müller indifférenciés d'embryon de Poulet. Ces substances possèdent toutes, à des degrés variables, des effets activants sur la phosphatase acide; le propionate de testostérone se révèle particulièrement actif. Dans les conditions expérimentales mentionnées, l'activation par les stéroïdes n'est cependant pas l'apanage exclusif des androgènes.

Les recherches de De Duve et de ses collaborateurs [1] ont montré que les hydrolases acides du foie et d'autres tissus sont confinées dans des organites spécifiques (lysosomes), pouvant dans certaines conditions physiologiques ou expérimentales libérer leur contenu et manifester ainsi leur puissante activité lytique [2].

Le rôle de ces granules dans la nécrose et l'autolyse a pu être démontré dans plusieurs processus biologiques entraînant la destruction d'un organe ou d'un tissu [3].

C'est ainsi qu'il a pu être vérifié récemment que les hydrolases acides des canaux de Müller (CM), initialement sédimentables, subissent une solubilisation dans le canal ♂ au cours de sa régression [4]. On sait par ailleurs que cette régression est et peut être déclenchée *in vivo* comme *in vitro* par les hormones androgènes. On pouvait donc se demander si ces stéroïdes peuvent produire directement et *in vitro* une libération des enzymes hydrolysantes (phosphatase acide).

Les méthodes utilisées dérivent de celles mises au point par De Duve et collaborateurs, celles de dosage du phosphore de la technique Marinetti [5]; elles ont été adaptées aux petites quantités de matériel que représentent les CM indifférenciés. Près de 1000 CM pour les différentes séries ont été homogénéisés dans du saccharose isotonique 0,25 M. Les homogénats sont tamponnés à pH 5 et les stéroïdes en solution alcoolique sont ajoutés à l'homogénat à raison de 1 μg/CM, soit une concentration de 50 μg/ml. L'activité libre est éprouvée en 20 mn à 38° sur les homogénats totaux gardés à 0° (tableau I, A) ou pré-incubés pendant 30 mn à 38°C (tableau I, B).

Activité libre des CM indifférenciés. — Les lysosomes des CM sont doués d'une remarquable stabilité. Dans le saccharose isotonique, l'activité libre se situe au voisinage de 30 %; celle-ci est légèrement plus élevée dans les homogénats acidifiés renfermant 1 à 2 % d'alcool. L'autoactivation des granules est très lente à pH 5 et 38°, il faut compter près de 4 h de pré-incubation de l'homogénat pour obtenir une libération totale de la phosphatase acide. Cette autoactivation qui débute très lentement, ne s'accélère qu'après 2 h alors que le pH s'abaisse vers 4 et que probablement la cathepsine propre des granules intervient.

TABLEAU I.

Effet des stéroïdes sur le taux de l'activité libre de la phosphatase acide d'homogénats totaux de CM indifférenciés.

A. Homogénat gardé à 0°. Tests sur 20 mn à 38° C.	Stéroïdes testés.	B. Homogénat pré-incubé 30 mn. Tests sur 20 mn à 38° C.
66 % (+28) (*)	Propionate de testostérone	96 % (+52)
—		73 (+40)
72 (+35)		86 (+39)
41 (+ 0)	Testostérone	65 (+18)
38 (+ 1)		63 (+16)
39 (+ 2)	Trans-déhydroandrostérone	67 (+20)
—		56 (+23)
40 (+ 0)		65 (+18)
40 (+ 0)	Cholestérol	58 (+11)
—		43 (+10)
37 (+ 0)		48 (+ 0)
38 (+ 0)	Œstrone	54 (+10)
—		45 (+12)
38 (+ 0)		55 (+ 7)
46 (+ 8)	Benzoate d'œstradiol	75 (+27)
—		56 (+23)
51 (+10)		76 (+29)
45 (+ 4)	Progestérone	74 (+33)
40 (+ 2)		75 (+27)

(*) Entre parenthèses l'augmentation du pour-cent d'activité libre par rapport aux témoins alcool (sans stéroïde). L'homogénat contient 50 μg de stéroïde par millilitre et les tests 25 μg/ml.

Activation par les stéroïdes. — Tous les stéroïdes éprouvés sont activants dans les conditions expérimentales précitées. Pour une même dose par organe (1 μg) et une même dilution (50 μg/ml), le degré d'activation varie avec la nature du stéroïde (B). Le seuil d'activité varie également et à cet égard le propionate de testostérone se distingue des autres stéroïdes éprouvés puisqu'il donne encore une activation importante (28 à 35 % par rapport au témoin alcool) à la concentration de 25 μg/ml au cours des tests de 20 mn (A). Il a pu être vérifié dans les différentes séries expérimentales que les stéroïdes n'ont par contre aucun effet sur l'activité totale dont le taux reste inchangé tant au cours du test qu'au cours des préincubations.

Ces résultats permettent de conclure que les stéroïdes sont capables d'augmenter *in vitro* le taux de l'activité libre de la phosphatase acide des CM. Leur effet se traduit probablement par une modification de la structure ou de la perméabilité de la membrane des lysosomes. Dans les conditions ci-dessus et à part l'effet remarquable du propionate de testostérone on ne peut cependant conclure que cette activation est une

propriété des seuls stéroïdes androgènes. Elle n'est pas non plus spécifique du tissu réacteur (CM) car il a pu être démontré que les substances de la famille du cholestérol (stéroïdes, vitamines) produisent également des activations sur des homogénats de foie de Rat [(6), (7)]. D'autres stéroïdes (hydrocortisone), ont un effet protecteur contre l'activation produite par la vitamine A ou les ultraviolets sur des tibias d'embryon de Poulet [(8), (9)].

La libération *in vitro* des hydrolases acides par les stéroïdes et les stérols semble donc être une propriété générale de ces substances sur la membrane des lysosomes.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) C. DE DUVE, B. C. PRESSMAN, R. GIANETTO, R. WATTIAUX et F. APPELMANS, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 604-617.

(2) C. DE DUVE, *Subcellular Particles*, T. Hayashi éd., Ronald Press, New-York, 1959, p. 128-159.

(3) D. SCHEIB, *Année Biologique*, I, 1962, p. 35-52.

(4) D. SCHEIB et R. WATTIAUX, *Devel. Biol.*, 1962 (sous presse).

(5) MARINETTI, *Bioph. Biochem. Acta*, 36, 1959, p. 4-13.

(6) C. DE DUVE, R. WATTIAUX et M. WIBO, *Biochem. Pharmacol.*, 8, 1961, p. 30 (abstract.)

(7) J. T. DINGLE et J. A. LUCY, *Biochem. J.*, 78, 1960, 11 pages.

(8) G. WEISSMAN et J. DINGLE, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 207-210.

(9) H. B. FELL et L. THOMAS, *J. Exp. Med.*, 111, 1961, p. 719.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S. et du Collège de France, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Le déterminisme de l'ovoimplantation. Recherches complémentaires.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'œstrogène, soit en déclenchant l'ovoimplantation, soit en s'y opposant, par la suite, semble être, chez le Rat, dès que la base progestéronique est assurée, l'hormone régissant tout le processus. Un exemple caractéristique est fourni par le procédé expérimental qui nous a permis de réussir l'installation d'une nouvelle gestation chez des animaux présentant une grossesse déjà en évolution. Il s'agissait là [1], d'animaux castrés au 2e jour d'une gestation unilatérale et recevant un traitement quotidien de progestérone. Après avoir obtenu, à la date normale, la nidation des œufs dans leur corne normale, par l'injection d'une dose minime d'œstrogène, nous avons déposé dans la corne stérile des blastocystes prélevés chez d'autres animaux. La nidation de ce second lot de blastocystes a été déclenchée par une nouvelle injection d'œstrogène. L'apport convenable des deux hormones ovariennes a permis normalement par la suite, l'évolution parallèle des deux générations de fœtus.

Nous avons pu, aussi, obtenir récemment [2] des superimplantations chez des animaux, se trouvant en retard expérimental de nidation, par l'expérience suivante : Réalisation de l'implantation d'une première partie des blastocystes par l'offre locale d'œstrogène et déclenchement, par la suite, de la nidation d'une seconde partie par injection, cette fois-ci, d'œstrogène par la voie générale sanguine. Nous apportons, dans la présente Note, certaines observations concernant ce dernier matériel.

Les rattes qui ont servi à ces expériences, étaient de souche Wistar, gestantes, castrées au matin du 4e jour de la gestation et traitées depuis par 5 mg de progestérone par jour. 3 à 5 jours après la castration, la corne utérine gauche de ces animaux a été extériorisée et traitée selon la méthode préconisée par Yochinaga [3], par 0,005 μg d'œstradiol sur trois points

TABLEAU I.

1re laparatomie (3 jours après l'injection locale d'œstrogène).			Intervalle en jours entre l'injection locale et l'injection sous-cutanée d'œstrogène.	2e laparatomie (3 jours après l'injection sous-cutanée d'œstrogène).		
	Nombre moyen des nidations.			Nombre d'animaux avec superimplantations.	Nombre moyen des superimplantations.	
Nombre d'animaux.	Corne droite.	Corne gauche.			Corne droite.	Corne gauche.
8	0	2,7	6	8	4	1,4
12	0	2,4	10	9	2,3	0
8	0	2,5	12	0	0	0

différents. Une laparatomie exploratrice a été pratiquée 3 jours plus tard. 28 animaux sur 34 ont répondu au traitement local par l'apparition sur la corne traitée de nidations; ils ont été retenus pour la suite des expériences.

Une injection sous-cutanée de 0,1 μg d'œstradiol a été réalisée sur 8 de ces animaux 6 jours, sur 12 animaux 10 jours et sur 8 animaux 12 jours, après le traitement local. Un nouvel examen a eu lieu 3 jours après cette injection sous-cutanée d'œstrogène.

Les résultats figurent dans le tableau I.

Résultats. — Tous les animaux ayant reçu l'injection sous-cutanée d'œstrogène 6 jours après le traitement local, présentent des superimplantations. La réalisation de ces dernières semble sans rapport avec le nombre des nidations précédentes. Un animal qui porte dans la corne gauche cinq nidations, constatées au cours de la première laparatomie, présente dans la corne droite trois nidations récentes. 5 animaux sur 8, présentent des superimplantations dans la corne portant les nidations précédentes.

Sur 12 animaux, chez lesquels l'offre d'œstrogène par voie générale a été réalisée 10 jours après l'application locale, 9 animaux présentent des superimplantations dont le nombre moyen est de 2,3. Parmi ceux-ci, 3 portent, le jour de la laparatomie (13° jour depuis l'offre locale d'œstrogène) des fœtus vivants. Les autres ne présentent que des dissociations fœtoplacentaires et des résorptions. Dans ce groupe d'animaux, aucune superimplantation n'a été réalisée dans la corne portant les nidations précédentes.

Sur 8 animaux, traités douze jours après l'application locale, par l'injection sous-cutanée d'œstrogène, aucun animal n'a présenté des superimplantations. Deux animaux de ce groupe portent au moment du sacrifice (15° jour depuis l'offre locale d'œstrogène) des fœtus vivants d'un poids moyen de 3,1 g.

Ces résultats montrent que chez l'animal castré traité par la progestérone, au moins jusqu'à un certain stade d'évolution, la présence fœtoplacentaire ne semble exercer aucune opposition directe sur la réalisation des superimplantations. A condition de respecter un intervalle d'exclusivité progestéronique, l'induction expérimentale des superimplantations est, dans une première période, réalisable. Il semble bien que durant cette première période l'inhibition est uniquement le fait de l'œstrogène.

Pour Alloiteau et Acker ([4]), l'œstrogène doit créer un état réfractaire pour la décidualisation, puisque après une injection unique d'œstradiol, la Ratte castrée recevant de la progestérone perd pour plusieurs jours la faculté de constituer des déciduomes traumatiques. On doit certainement expliquer dans ce sens l'impossibilité de l'obtention des superimplantations ou des déciduomes successifs, au cours de la gestation normale. Cependant une inhibition extraovarienne a été manifestée, au cours de nos expériences, à partir d'une certaine période qui doit correspondre à une gestation de 14 à 15 jours. Nous avons entrepris de nouvelles recherches pour préciser

la nature de cette inhibition, qui apparaît d'abord dans la corne gravide et qui se manifeste plus tard dans la corne opposée.

Conclusions. — L'induction expérimentale des superimplantations peut être obtenue par l'injection d'œstrogène par voie générale à des femelles, gestantes, castrées et traitées par la progestérone, chez lesquelles la nidation d'un premier lot de blastocystes a été réalisée par l'application de cette hormone *in situ.*

Certaines indications sont en faveur de l'existence d'une inhibition extraovarienne, mais qui ne s'exercerait qu'à partir d'un développement fœtoplacentaire correspondant à celui d'une gestation de 14 à 15 jours.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1504.

(2) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4360.

(3) K. Yoshinaga, *J. Reprod. Fert.*, 2, 1961, p. 35.

(4) J.-J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3043.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Rôles nutritionnels de la prolactine, de la progestérone et du benzoate d'œstradiol administrés seuls ou en association à la Ratte castrée. Étude de la composition corporelle.* Note (*) de Mlles **Geneviève Bourdel**, **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Les effets de la progestérone sur la composition corporelle sont beaucoup plus intenses que ceux de la prolactine. La stimulation de la protéinogenèse n'est pas supprimée, et le catabolisme lipidique est renforcé par l'association d'œstradiol à la progestérone.

Nous complétons nos précédentes études [[2], [3]] par l'analyse des constituants corporels selon des modalités antérieurement décrites [[4], [5]].

Composition corporelle. — Pour apprécier les effets des traitements hormonaux (20 jours d'injection) sur la composition corporelle, nous disposons de deux termes de référence, la composition corporelle des témoins castrés non traités (lot CT) et celles de rattes entières de même race soumises à des conditions nutritionnelles identiques (lot ET). Pour être valables, les comparaisons doivent porter sur des animaux de poids comparable [5], ce qui nous a conduit à éliminer le lot CO (1,5 μg d'œstradiol par jour) qui, par suite d'un amaigrissement notable, se situait en dehors de l'éventail de poids choisi. Pour défaut d'homogénéité suffisante à l'analyse statistique, nous ne tiendrons pas compte des deux lots suivants : lot CPgO (3 mg de progestérone + 1,5 μg d'œstrogène par jour) et le lot CPgP (3 mg de progestérone + 100 U. I. de prolactine par jour). Le tableau I rapporte les valeurs obtenues pour les autres lots.

Les témoins castrés sont plus riches en lipides que les rattes entières de même poids d'où une diminution significative de leur hydratation et de leurs protides corporels. Sous l'effet de la prolactine (lot CP) la composition corporelle des castrats tend à se rapprocher de celle des rattes entières. Cet effet de la prolactine est neutralisé par l'œstradiol et les rattes du lot CPO ont la même composition corporelle que les castrats non traités (CT) L'administration de progestérone se traduit par une augmentation notable de l'eau et des protides au détriment des lipides et cela quel que soit le terme de référence : témoins castrés ou témoins entiers; dans les deux cas les différences sont hautement significatives. L'anabolisme protidique induit par la progestérone s'inscrit au niveau de la composition corporelle et sous l'effet de cette hormone on peut obtenir des castrats plus riches en protides et plus pauvres en lipides que des rattes entières de même poids. L'adjonction d'œstrogène à la progestérone (lot $CPgO_2$), l'administration simultanée des trois hormones (lot CPgPO) provoquent des modifications comparables à celles qui se font jour avec la progestérone seule.

TABLEAU I.

Étude de la composition corporelle (en g.).

	Eau.	Protides.	Lipides.	Poids total.
CT	129,3	42,2	83,8	264
ET	138,5	45,3	71,5	
CP	141,6	46,2	84,0	281
CT	133,5	43,2	95,6	
ET	149,8	47,6	79,6	
CPg	147,6	48,4	70,8	276
CT	132,1	43,0	91,5	
ET	142,9	46,9	77,2	
CPO	130,2	42,6	77,7	259
CT	128,3	41,9	80,4	
ET	136,6	44,6	69,2	
$CPgO_2$	138,1	45,2	60,2	252
CT	126,6	41,6	75,5	
ET	134,0	43,7	65,9	
CPgPO	156,8	50,4	73,2	289
CT	135,5	43,8	101,2	
ET	147,8	48,6	83,3	

CT, témoins castrés ; ET, témoins entiers ; CP, 100 U. I. de prolactine par jour ; CPg, 3 mg de progestérone par jour ; CPO, 100 U. I. de prolactine + 1,5 µg d'œstradiol par jour ; $CPgO_2$, 3 mg de progestérone + 3 µg d'œstradiol par jour ; CPgPO, 100 U. I. de prolactine + 3 mg de progestérone + 1,5 µg d'œstradiol par jour.

Analyse des gains de poids. — Il est possible de procéder à l'analyse des gains de poids de femelles soumises à un traitement hormonal et de les comparer avec les témoins castrés ou entiers évoluant dans une échelle pondérale identique. C'est ce que rapporte le tableau II.

TABLEAU II.

Analyse des gains de poids (en g.).

	Eau.	Protides.	Lipides.	Augmentation de poids.
CP	15,2	4,7	9,2	30
CT	7,2	1,8	20,9	
ET	11,2	3,9	14,2	
CPg	25,2	8,2	6,7	40
CT	9,5	2,4	27,8	
ET	14,9	5,3	18,9	
CPO	4,5	1,2	5,0	11
CT	2,6	0,6	7,7	
ET	4,1	1,4	5,2	
$CPgO_2$	15,8	4,7	— 2,8	18
CT	4,3	1,1	12,5	
ET	6,3	2,4	8,5	
CPgPO	26,4	7,8	—13,5	21
CT	5,1	1,2	14,6	
ET	7,8	2,8	9,9	

Pour une croissance identique les rattes du lot CPO (prolactine + œstradiol) gagnent plus d'eau et de protides et moins de lipides que les témoins castrés (CT), bien qu'en fin d'expérience la composition corporelle soit la même dans les deux lots. La progestérone induit une fixation d'eau et une protéinogenèse particulièrement importantes allant de pair avec l'effondrement des gains en lipides (lot CPg). L'adjonction d'œstrogène (lot $CPgO_2$ et CPgPO) n'augmente pas la protéinogenèse en valeur absolue, mais agit sur le compartiment lipidique; malgré des prises de poids notables les *rattes de ces deux lots perdent des lipides* et pour le lot CPgPO cette perte représente 15 % de la masse grasse initiale.

Bilans protéiques. — Nous pouvons confronter les résultats de l'analyse corporelle à ceux que fournit la méthode dite des bilans ([3]).

TABLEAU III.

Comparaison des bilans obtenus par l'analyse de la composition corporelle et par le dosage de l'azote excrété.

$$\left(\frac{\text{N retenu}}{\text{N ingéré}} \times 100\right).$$

	Lots.				
	CP.	CPg.	CPO.	$CPgO_2$.	CPgPO.
Bilans déterminés par l'analyse corporelle	11,8	17,8	3,5	11,1 (*)	18,1
Bilans déterminés par le dosage de l'azote excrété	11,4	15,3	8,0	12,1 (**)	16,8

(*) Augmentation significative par rapport aux témoins castrés.
(**) Augmentation non significative par rapport aux témoins castrés.

Le tableau III montre que les deux méthodes donnent des résultats concordants sauf pour le lot CPO; l'analyse corporelle ne convient donc pas pour apprécier de faibles gains protéiques.

Conclusions. — La prolactine injectée à des rattes castrées stimule légèrement la synthèse protéique et corrige la tendance à l'engraissement exagéré; ces deux actions disparaissent quand elle est injectée en même temps que de l'œstradiol.

La progestérone stimule fortement la protéinogenèse et conserve en partie cette propriété en présence d'œstradiol; dans ce cas on provoque en outre un véritable catabolisme lipidique qui s'exagère encore si l'on associe prolactine, progestérone, et œstradiol.

(*) Séance du 16 juillet 1962.
(1) Avec la collaboration technique de M. A. de Saintaurin et Y. Tranier.
(2) G. Bourdel, O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1578.
(3) G. Bourdel, O. Champigny et R. Jacquot *Comptes Rendus*, 254, 1962, p. 575.
(4) G. Bourdel et C. Quadjovie, *Arch. Sc. Physiol.*, 14, 1960, p. 321-335.
(5) J. Abraham, *J. Rech. C. N. R. S.*, 12, 1961, p. 285.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Modifications de la couleur du plumage provoquées chez la Poule Leghorn blanche par injections répétées de sang de pintade grise. Observations sur cinq générations.* Note (*) de M. **Jean Stroun**, M[me] **Litza Stroun-Guttières**, MM. **Jean Rossi** et **Maurice Stroun**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs ont obtenu des modifications de la couleur du plumage de poules Leghorn blanches, en leur administrant par voie intrapéritonéale du sang de pintade grise. Étudiant cinq générations de Leghorn traitées, ils pensent que les injections agissent au niveau des organes reproducteurs.

Les problèmes que posent la formation et la transmission de l'hérédité ont suscité, ces dernières années, certains travaux controversés. A la suite des publications de Sopikov, Gromov, Kushner, dans le cadre des recherches de Novikov, Bratanov, Benoît, Leroy, nous avons entrepris en 1957 l'étude du comportement de la Poule Leghorn blanche soumise à des injections répétées de sang complet de pintade grise (*Numida meleagris*). En 1958, au 10[e] Congrès international de Génétique à Montréal, nous avons publié nos observations sur les Leghorn F_0 et F_1. Ici nous rapportons les modifications de la couleur du plumage apparues au cours de cinq générations.

Matériel et méthode. — Le plumage de la Leghorn blanche est d'un blanc uniforme, le duvet des poussins est plus ou moins jaune. Le plumage de la pintade grise est gris plus ou moins bleuté, le fond étant tacheté de perles blanches.

Notre souche Leghorn d'essai F_0 (45 ♀ et 10 ♂) provient d'un éleveur spécialisé en Leghorn blanche, qui contrôle la pureté de son troupeau depuis près de 30 ans. Nous avons nous-mêmes élevé un *groupe de contrôle* dont F_0 était composé de 25 ♀ et de 9 ♂; sur près de 600 animaux obtenus en cinq générations, nous n'avons constaté aucune modification notable du standard.

Nous avons constitué un *groupe témoin de Leghorn traité par le sang de Leghorn*, et un *groupe Leghorn d'essai traité par le sang de pintade*. Le sang veineux, prélevé aseptiquement, est recueilli sur citrate de soude. Les injections par voie intrapéritonéale débutent entre 10 et 30 jours après l'éclosion, la dose injectée passant graduellement de 0,5 à 5 ou 7 ml, selon l'âge. A la cadence d'une injection tous les 3 à 5 jours pendant 6 à 7 mois, les animaux reçoivent à chaque génération entre 180 et 220 ml de sang. Les injections sont bien supportées. A partir de 6 à 7 mois, nous pratiquons l'insémination artificielle.

A chaque génération, nous avons séparé les animaux en deux lots, un seul continuant à recevoir du sang. Étant donnée l'exiguité des locaux, nous avons dû, à partir de 4 mois, éliminer progressivement une partie

du troupeau, si bien qu'au moment de la fécondation nous n'avions plus que 20 à 30 ♀ et une dizaine de ♂ par lot. Les animaux choisis dans chaque lot l'ont été au hasard.

Tous nos animaux sont élevés en batterie.

Résultats. — A. *Groupe témoin Leghorn.* — Pendant cinq générations comprenant près de 400 ♂ et ♀, nous n'avons observé aucune modification par rapport au groupe de contrôle et au standard Leghorn.

B. *Groupe Leghorn d'essai traité au sang de pintade.* — *En* F_1, nous avions signalé que dans 50 % des cas le duvet des poussins puis le manteau des jeunes ♂ et ♀ présentaient une teinte blanc sale, plus ou moins étendue, mais que le blanc Leghorn réapparaissait ensuite. Ce phénomène s'est répété, dans des proportions variables, aux générations suivantes. Cependant, *dès* F_2 issu de F_1 traité, de nouvelles modifications de la couleur du plumage sont survenues. Il s'agit premièrement d'une teinte de fond cendrée, apparaissant au début sur la tête et le cou, en capuchon, puis s'étendant à l'ensemble de l'animal; cette teinte s'accompagne souvent d'un reflet doré qui prédomine (sans y être exclusivement localisé) au niveau du capuchon chez la ♀, du dos et des épaules chez le ♂; la teinte cendrée est toujours plus intense sur la tête et le cou que sur le reste du corps. La seconde modification consiste en l'apparition, sans localisation particulière, de plumes plus ou moins tachées de gris ou noir, au dessin irrégulier. La troisième modification, plus rare que les précédentes, se manifeste par des plumes plus ou moins dorées, chamois ou brunâtres, avec souvent quelques taches grises ou noires; on trouve ces plumes plus fréquemment chez le ♂ que chez la ♀; leur distribution prédomine aux mêmes endroits que le reflet doré. D'une façon générale, une des deux teintes, gris noir ou doré brunâtre, prédomine nettement chez un animal donné. Le duvet des plumes reste blanc dans la majorité des cas, même si le manteau est coloré.

Nous n'avons pu établir de corrélation entre la présence du duvet blanc sale chez certains poussins et l'apparition ultérieure de plumes modifiées.

En F_2 *issu de* F_1 *traité*, sur 115 survivants ♂ et ♀, nous avons trouvé un coq à plumes brunes et chamois tachées de gris, et deux poules ayant quelques plumes tachées de noir.

En F_3 *issu de* F_2 *traité* (Leghorn F_2 non modifiés), nous avons trouvé, sur 225 survivants, un coq cendré, un coq avec quelques plumes tachées de noir, trois poules plus ou moins cendrées dont l'une avec des plumes tachées gris noir, une seconde avec une plume tachée de brun, et une poule avec quelques plumes tachées de noir.

En F_4 *issu de* F_3 *traité* (Leghorn F_3 non modifiés), nous avons observé, sur 65 survivants, deux coqs plus ou moins cendrés, quatre poules plus ou moins cendrées, dont une avec certaines plumes plus ou moins noires.

En F_5 *issu de* F_4 *traité* (Leghorn F_4 non modifiés et modifiés), nous avons obtenu, sur 166 survivants, six coqs plus ou moins cendrés, dont deux

avec le camail, le dos et les ailes chamois brunâtre, quelques plumes tachées de gris; 26 poules plus ou moins cendrées, dont quatre avec certaines plumes tachées de noir.

Hormis quelques fluctuations, ces phénomènes sont restés stables, ne disparaissant pas avec l'âge, bien que les volatiles ne soient généralement plus traités. Nous n'avons pas trouvé de modifications dans la descendance issue des lots non traités de F_1 et F_2. Cependant, les animaux modifiés en F_2, les premiers de façon stable (un coq et une poule, la seconde étant morte prématurément), bien que n'ayant jamais été traités, ont donné une descendance modifiée qui fera l'objet d'une Communication ultérieure. Des raisons techniques ne nous ont pas permis d'élever la descendance du lot F_3 non traité et modifié.

Discussion et conclusion. — Il est possible d'obtenir des modifications stables de la couleur du plumage des Leghorn blanches par injections répétées de sang de pintade grise. Cependant, les mâles paraissent plus difficiles à transformer que les femelles, et la susceptibilité des animaux au traitement est très variable : certains Leghorn ont été modifiés dès la seconde génération, d'autres seulement à la cinquième. Le sang de Leghorn blanche est sans effet.

Les plumes colorées ne présentent pas apparemment de caractère pintade. On sait que la Leghorn blanche possède dans son patrimoine génétique les gènes du noir, inhibés par le facteur dominant I; on peut admettre que le traitement, en faisant apparaître une teinte cendrée et des taches noires, perturbe la dominance de I. Quant aux couleurs dorée, chamois et brunâtre, leur apparition est d'interprétation plus délicate. Il semble que le facteur I n'inhibe pas complètement le brun véritable (type Rhode Island, New Hampshire) lorsqu'il existe chez la Leghorn; or nous n'avons pas vu de brun pendant les cinq générations de Leghorn témoins et de contrôle, soit plus de 900 animaux. L'ensemble de nos observations ne nous paraît pas non plus indiquer qu'il s'agit simplement d'un phénomène « salmon breast » ou « red pile ».

Les modifications n'apparaissent pas chez les volatiles sur lesquels on pratique les injections, mais à la génération suivante, en dehors de tout traitement; de même celui-ci n'exerce pas d'influence notable sur l'animal déjà transformé. Il semble donc que le traitement agisse au niveau des organes reproducteurs. Dans une prochaine Communication, nous verrons que les modifications observées sont susceptibles d'être transmises héréditairement.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(*Clinique Universitaire de Médecine, Service C. R. I. N. A., Laboratoire Rossi et Lacta Gland* et *Institut Universitaire de Botanique, Genève*.)

BIOLOGIE. — *Sur l'apparition d'hépatomes « spontanés » chez le Rat Wistar. Rôle de la toxine de l'*Aspergillus flavus. *Intérêt en pathologie humaine et cancérologie expérimentale.* Note (*) de Mlle **Éliane Le Breton**, MM. **Charles Frayssinet** et **Jacques Boy**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs ont observé de 1958 à 1961 de nombreux hépatomes chez le Rat ingérant un régime commercial R. En rapprochant leurs résultats des observations et expériences faites au Maroc dès 1945 et en Angleterre en 1960-1962, ils sont conduits à envisager comme facteur responsable, la contamination du régime R par l'*Aspergillus flavus* qui produit une toxine. L'ensemble des faits pourrait expliquer pour une part la fréquence du carcinohépatome humain dans les régions intertropicales et comporte aussi des conséquences pour la cancérologie expérimentale.

1. Dans une Communication faite en septembre 1960 [1], nous avons exposé les résultats d'expériences faites de 1958 à 1960, concernant l'apparition de nombreux hépatomes chez le Rat Wistar ingérant un régime commercial R sans addition d'aucun cancérigène, régime dont la constitution semblait *a priori* très satisfaisante. Ces expériences ont été poursuivies en 1961, nous résumerons ici les principaux faits et les considérations qu'ils comportent.

1° Des rats de même souche, sont soumis dès le sevrage, les uns au régime standard synthétique du laboratoire, X_0, les autres au régime R, et sacrifiés entre le 16e et le 24e mois. On constate que les rats ingérant X_0 n'ont jamais d'hépatome, par contre, 16 à 30 % des rats ayant ingéré R présentent des foies porteurs de tumeurs. L'examen anatomopathologique montre qu'il s'agit d'hépatocarcinomes du type trabéculaire, différant de ceux observés sur le Rat ayant ingéré divers régimes contenant du D. A. B. (*p*-diméthylaminoazobenzène), par une dédifférenciation des hépatocytes moins accusée [2].

2° Fait important si l'animal ingère le régime R pendant seulement cinq à six semaines après le sevrage, puis X_0, au lieu d'ingerer R du sevrage au sacrifice, l'hépatome apparaît après un temps de latence du même ordre.

A cette époque (1960) étant donnée la formule du régime R [1], nous soupçonnons, outre un facteur infectieux, trois de ses constituants d'être responsables du pouvoir carcinogène : la vitamine A synthétique, susceptible d'être souillée par des impuretés; la farine de poisson qui pourrait contenir de faibles quantités d'acides gras polyinsaturés ayant subi l'oxydation en peroxydes ou époxydes, dont certains sont cancérigènes; enfin et surtout la farine d'arachides dégraissée qui fait 16 % du régime et dont des expériences déjà anciennes ont montré le pouvoir stéatogène.

Les résultats résumés dans la section A du tableau ci-dessous éliminent l'hypothèse de l'intervention d'un virus qui aurait pu être présent dans notre animalerie où ont vécu des centaines de rats porteurs d'hépatomes.

On voit que dans trois laboratoires distincts, les hépatomes apparaissent chez les rats ingérant le régime R.

Les résultats de la section B de ce tableau établissent d'autre part sans conteste que le complexe vitaminique de R (donc la vitamine A qu'il contient) n'est pas le facteur responsable.

A. — *Influence du lieu d'expérimentation.*

(Rats nés en décembre 1959, sacrifiés en juillet 1961.)

	Nombre de rats au régime R	
	survivants sacrifiés à 18 mois.	porteurs d'hépatomes.
Laboratoire du C. N. R. S. (Villejuif)	23	11
Laboratoire de Physiologie de la Nutrition (Sorbonne)	12	9
Laboratoire de Nutrition humaine (Hôpital Bichat).	13	6

B. — *Influence de la composition du régime.*

(Rats nés en octobre 1960, sacrifiés en février 1962.)

	Nombre de rats	
	survivants sacrifiés après 15 mois.	porteurs d'hépatomes.
Régime standard du laboratoire (X_0)	20	0
Régime commercial R	14	3
Base du standard X_0 + vitamines du régime R	12	0
Base du standard X_0 + vitamines du régime R × 5.	17	0
Base du régime R + vitamines du standard X_0	12	7

2. Il faut rapprocher ces résultats d'observations récentes :

1° Dès 1945, Ninard et Hintermann [3] constatent la grande fréquence au Maroc des cancers hépatiques chez le Porc nourri dans les huileries avec des tourteaux de karité, de coton et d'arachide; il n'y a pas d'hépatome si le Porc reçoit simultanément des déchets d'abattoir.

2° En 1961, les vétérinaires anglais observent chez le jeune Dindon ayant ingéré certains lots de farine d'arachides une hépatite aiguë mortelle (maladie X du Dindon). Ces lots provoquent en outre une série de troubles pathologiques chez le Veau et le Porc [4]. Les expériences de Lancaster et coll. [5] montrent que cette farine toxique introduite à raison de 20 % dans le régime provoque chez le Rat, après 7 mois, un hépatome dans 9 cas sur 11, alors que la farine de leur stock normal n'en donne qu'un pour 500 animaux.

3° Simultanément R. Schoental [6] obtient chez le Rat, quelques hépatomes après 12 mois d'ingestion d'un régime, contenant 15 % de farine d'arachides, qui provoque des hépatites graves chez le Cobaye.

4° Les travaux de Sargeant et coll. [7] établissent que la haute toxicité des lots de farine d'arachides responsables de la « maladie X » est due

à leurs contamination par l'*Aspergillus Flavus* Link, moisissure très répandue qui produit une toxine. Ils ont montré qu'on peut facilement déceler cette toxine par sa fluorescence.

5° Cette toxine est présente dans les lots de régime R que nous avons utilisés. Est-ce le facteur cancérigène dont l'ingestion un temps bref par le jeune rat au sevrage, provoque une modification cellulaire, irréversible, conduisant au cancer malgré l'ingestion ultérieure du régime X_0?

Les recherches en cours fourniront la réponse à cette question.

3. Les résultats actuels mettent dès à présent en évidence les erreurs d'interprétation qui peuvent s'introduire en cancérologie expérimentale du fait de l'utilisation si fréquente de régimes commerciaux complexes, et de la durée souvent trop courte des expériences ([8]).

D'autre part, nous pensons devoir souligner l'intérêt pour la pathologie humaine des faits relatés ici.

Le cancer hépatique humain est très fréquent dans les régions d'Asie et d'Afrique dont le climat tropical favorise les contaminations par l'*Aspergillus Flavus*. Par ailleurs on sait que les pathologistes considèrent la malnutrition comme un des facteurs étiologiques existant dans toutes les régions où la fréquence de ce cancer est élevée. Nous pensons que cette malnutrition pourrait n'intervenir que sur le temps de latence, sur la vitesse de la cancérisation sans en être la cause. « L'induction » du processus cancéreux serait le fait de l'ingestion de substances spécifiques, carcinogènes, dont la liste va s'allongeant, plusieurs étant présentes dans les végétaux (Capsaicine, alcaloïdes du Sénécio); faudra-t-il y ajouter la toxine de l'*Aspergillus Flavus*?

Ces recherches ont bénéficié de l'aide d'une subvention de la « Caisse des Dépôts et Consignations ».

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) Congrès International de Nutrition, septembre 1960, Washington.

([2]) E. Le Breton et coll., *Bull. Ass. fr. Cancer* (sous presse).

([3]) B. Ninard et J. Hintermann, *Bull. Inst. Hygiène du Maroc*, 5, 1945, p. 49-57.

([4]) *Nutrition Reviews*, 20, n° 6, 1962, p. 174-176.

([5]) M. C. Lancaster, F. P. Jenkins et J. Mc L. Philp, *Nature*, n° 4807, 1961, p. 1095-1096.

([6]) R. Schoental, *British J. Cancer*, 15, 1961, p. 812-815.

([7]) K. Sargeant, A. Sheridan, J. O'Kelly et R. B. A. Carnaghan, *Nature*, n° 4807, 1961, p. 1096-1097.

([8]) La récente publication de Hueper W. C. et Payne W. W. (Jnal Nat. Cancer Inst. 27, 1961, p. 1123-43) est particulièrement suggestive, elle traite d'une « épidémie d'hépatomes » chez les poissons d'élevage, la fréquence pouvant atteindre 100 p. 100; la cause serait le régime commercial utilisé.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C.N.R.S., Villejuif, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Données expérimentales sur le fonctionnement des glandes attractives sexuelles chez* Bombyx mori. Note (*) de M. **J. Jacques Bounhiol** et Mme **Denise Front-Bourgoin**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les glandes attractives sexuelles constituent, chez la femelle de *Bombyx mori*, un bourrelet turgescent autour des régions latérales et ventrale de l'ovipositeur. C'est une différenciation locale du tégument, ainsi que le montre l'étude de son développement et de sa structure.

Ce développement est assez largement indépendant de l'appareil génital. La différenciation se produit : 1° après la castration des femelles au dernier âge (70 cas); 2° après l'ablation des deux paires de disques imaginaux formateurs des parties terminales de l'appareil reproducteur (poches copulatrices et portion de l'oviducte où elles débouchent), (extrémité de l'oviducte entre ces poches et l'ovipositeur et glandes collatérales) (10 cas).

Normalement, la protrusion du bourrelet glandulaire se fait un quart d'heure environ après la mue imaginale, une fois le tégument séché et les ailes étalées. Les mâles, au voisinage, sont excités, tourbillonnent autour de la femelle qui, au bout d'un temps variable, accepte l'accouplement. Le bourrelet disparaît pendant l'accouplement et reparaît distendu après la séparation des deux géniteurs. Il disparaît à nouveau pendant la durée de la ponte.

Il y a en effet, incompatibilité entre l'extension de l'ovipositeur et l'extroversion du bourrelet, comme le prouvent l'observation précédente du fonctionnement normal de ces organes et les expériences d'ablation totale à l'émergence (14 cas, par ligature) : lorsqu'il n'est pas gonflé et saillant, le bourrelet cutané permet à l'ovipositeur de s'étirer rythmiquement et de déposer les œufs, en facilitant l'écoulement de la sécrétion collante. Lorsque la glande est excisée, l'animal manifeste quand même l'attitude « appel du mâle »; l'accouplement reste possible; mais l'ovipositeur ne dispose plus d'un « jeu » suffisant pour son va et vient, malgré le déplissement compensateur de quelques membranes intersegmentaires abdominales; ovules et sécrétion collante s'accumulent alors et obstruent le canal de l'ovipositeur.

La puissance attractive, mesurée par la distance à laquelle réagit un mâle jeune, prend rapidement, après l'émergence, sa valeur maximale et ne s'atténue que peu avant la mort.

La substance attractive émise, isolée et définie chimiquement par Butenandt (1959), ne serait pas préformée dans le sang, car le sang des femelles ne provoque aucune réaction de la part du mâle. Les produits synthétiques (hexa$_2$-diénol$_4$) voisins de la substance naturelle, n'ont qu'une faible action, comparativement à celle de la glande.

Les femelles, écloses dans un local n'ayant pas contenu de mâles,

protrusent leurs glandes avec la même intensité que celles, entières ou castrées, maintenues isolées des mâles par un grillage. Chez toutes ces femelles non accouplées, le phénomène de protrusion s'arrête spontanément, 24 à 36 h après l'émergence pour laisser se produire un bref dépôt d'œufs peu nombreux, après quoi la protrusion reprend.

Chez toutes les papillonnes ayant subi un accouplement normal ou non accouplées, la protrusion reprend, entre les pontes successives et après la dernière, jusqu'à la mort le plus souvent.

Ainsi, malgré l'impression que donnerait à première vue les femelles isolées, la réplétion de l'appareil génital par une importante masse d'ovules à féconder puis à déposer, ou le « besoin » éventuel d'accouplement, ne sont pas les facteurs amorçant le comportement attractif de la femelle leur suppression n'entraîne pas la disparition de ce comportement.

De nouvelles expériences sont poursuivies pour établir les facteurs et les mécanismes de la mise en activité de ces glandes.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(Laboratoire de Biologie animale,
S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.)

BIOLOGIE. — *Le cycle saisonnier chez les Termites des savanes de Basse-Côte-d'Ivoire.* Note (*) de Mme **Paulette Bodot** (née **Guirard**), transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le climat du Sud de la Côte-d'Ivoire est marqué par l'alternance de deux périodes pluvieuses séparées par des périodes sèches. La petite saison des pluies va de la fin de septembre à la fin de novembre, la grande saison des pluies sévit pendant les mois de mai à juillet. La température moyenne passe par un maximum pendant la grande saison sèche (décembre-avril) et par un minimum durant la petite saison sèche (juillet-septembre).

La vie des Termites est fortement marquée par ce cycle saisonnier. Dans les savanes de Basse-Côte-d'Ivoire, et notamment dans la région de Dabou, nous avons étudié d'une part l'évolution qualitative et quantitative des populations, d'autre part les fluctuations de l'activité constructrice.

1. L'étude des populations a été faite chez une espèce appartenant au genre *Cubitermes;* les nids en forme d'énormes champignons sont faciles à prélever en entier, car leur partie souterraine est peu importante. Les *œufs* sont présents pendant toute l'année, mais plus abondants vers la fin de la petite saison des pluies. L'évolution des larves présente un cycle extrêmement net : alors que la différenciation en ouvriers et en soldats se fait pendant toute l'année, l'apparition des jeunes nymphes de sexués est limitée à la fin du mois d'octobre et au début du mois de novembre. Ces nymphes poursuivent leur développement jusqu'à la mue imaginale qui a lieu à la fin du mois d'avril. *L'essaimage* se produit pendant la deuxième quinzaine de mai.

L'étude quantitative des populations révèle un cycle très marqué dans la proportion des différentes catégories, résumé dans le tableau ci-dessous.

Rapports (%).	Janvier.	Mars.	Mai.	Juillet.	Septembre.	Novembre.
$\frac{\text{Larves}}{\text{Ouvriers}}$	60	20	35	40	35	30
$\frac{\text{Nymphes}}{\text{Ouvriers}}$	20	20	0	0	0	25
$\frac{\text{Soldats blancs}}{\text{Ouvriers}}$	0,44	0,13	0,25	0,60	1,2	0,55

L'abondance du couvain au début de la grande saison sèche est la conséquence de la ponte massive constatée vers la fin de la petite saison des pluies.

La proportion des soldats blancs varie considérablement; cette variation est très significative car le stade soldat blanc a une durée sensi-

blement constante, d'environ deux semaines, ce qui fait que la proportion des soldats blancs traduit fidèlement le rythme de l'apparition des nouveaux soldats.

Une deuxième espèce de *Cubitermes* montre un cycle tout à fait analogue, mais légèrement en avance sur celui de l'espèce précédente (essaimage à la fin du mois d'avril).

Les autres genres de Termites présents dans ces savanes (*Trinervitermes*, *Amitermes*, *Bellicositermes*, etc.) ont des nids dont la structure ne se prête pas à une analyse précise de la population; pourtant les observations montrent que les cycles des genres cités sont caractérisés par :

— la présence constante de larves dans les nids;

— l'apparition de nymphes de sexués pendant la petite saison des pluies;

— un essaimage s'effectuant souvent en plusieurs fois et déclenché par les faibles précipitations qui se manifestent à la fin de la grande saison sèche.

2. L'activité constructrice a été étudiée en observant la croissance des différents types de nids épigés. Nous avons suivi régulièrement, avec contrôle photographique, une dizaine de très jeunes nids de *Bellicositermes natalensis*, dès leur sortie du sol. Si des agrandissements s'observent toute l'année, la croissance présente un net maximum pendant les mois d'octobre, novembre et décembre (petite saison des pluies); au contraire, les violentes précipitations de la grande saison des pluies sont concomitantes d'un arrêt presque complet des constructions. Les termitières de la même espèce qui sont situées près de l'eau ou au-dessus d'une nappe phréatique peu profonde ont une croissance beaucoup plus rapide et un cycle moins net, quoique toujours décelable par des mensurations répétées.

Les espèces du genre *Cubitermes* ont un cycle de construction extrêmement discontinu : on n'observe d'agrandissement que pendant la période allant de la fin du mois de mars à la fin du mois de mai.

Il y a donc une différence notable dans le cycle constructeur d'espèces s'enfonçant profondément dans le sol (*Bellicositermes*, *Trinervitermes*) et d'espèces qui ne dépassent pas en profondeur la couche humifère (*Cubitermes*).

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(*Centre d'Enseignement Supérieur, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Effet protecteur de la tétrahydroxyquinone contre l'action des rayons X sur la Levure de boulangerie.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Séris** et **André Bru**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La tétrahydroxyquinone protège efficacement les cellules de levure contre les effets des rayons X. La protection est optimale dans la zone de pH comprise entre 4 et 6. Pour les concentrations supérieures à 5 mM/l le pourcentage de survivants ne varie plus avec l'augmentation de la concentration en tétrahydroxyquinone.

La protection, par l'acide rhodizonique, des cellules de levure soumises à l'action du rayonnement ultraviolet a été décrite précédemment [1]. Dans cette Note, nous nous sommes proposés de vérifier si la protection chimique apportée par l'acide rhodizonique pouvait être étendue à d'autres types de rayonnements. Des essais préliminaires nous ont conduits à étudier les propriétés protectrices de la tétrahydroxyquinone (THQ), produit de réduction de l'acide rhodizonique, vis-à-vis des rayons X.

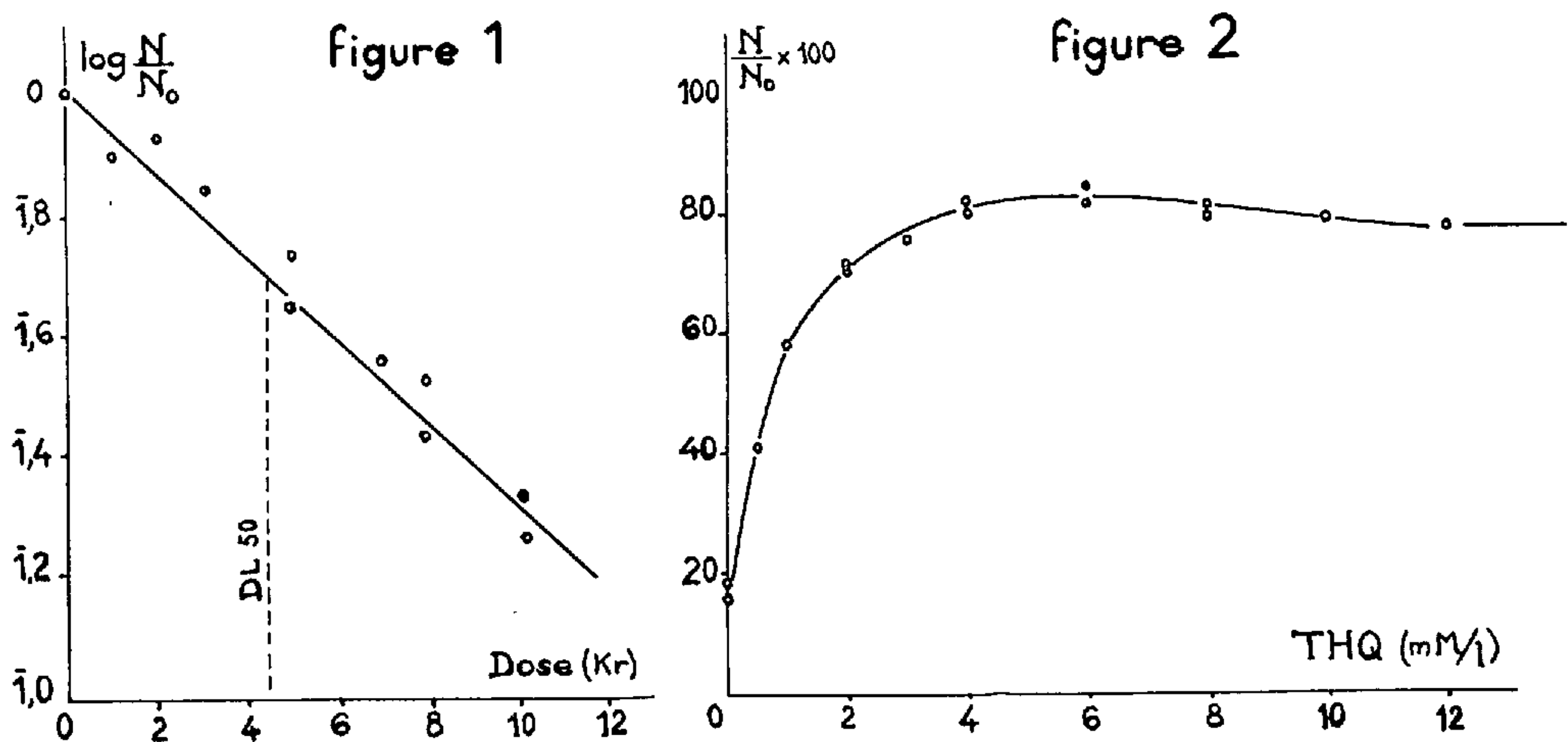
Nous avons utilisé comme source de rayons X un appareil de radiothérapie de contact : Phillips-Métalix CT, fonctionnant sous 50 kV-2 mA, muni d'un filtre de 1 mm d'aluminium. La levure de boulangerie est lavée à deux reprises à l'eau distillée, séparée par centrifugation, et remise en suspension dans un tampon citrate (500 mg dans 500 ml). La majeure partie de ce travail a été effectuée à pH 6,0. On introduit 1 ml de la suspension de levure dans une cupule de polyéthylène de 25 mm de diamètre (épaisseur du liquide : 2 mm). La cupule est placée à 32 mm du foyer du tube cathodique et soumise à un débit de 1000 r/mn (± 10 %) [2]. Lorsque l'irradiation est terminée, le contenu de la cupule est transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml qu'on complète avec de l'eau distillée. Le pourcentage de survivants est déterminé par culture sur boîtes de Pétri; après avoir effectué les dilutions nécessaires, on ensemence sur milieu solide de Sabouraud (gélose, 2 %; peptone, 1 %; maltose, 4 %) à raison de cinq boîtes par essai. Les témoins non irradiés sont soumis à la même série de transvasements que les essais; les comptages sont effectués 48 à 72 h après l'irradiation : le nombre de colonies par boîte est compris entre 100 et 120 dans les témoins. L'ensemble des opérations d'irradiation, d'ensemencement et de culture ont lieu à la température ambiante.

La figure 1 représente la variation du rapport N/N_0 (nombre de colonies dans les essais irradiés/nombre de colonies dans les témoins) en fonction de la dose, à pH 6,0. La dose léthale 50 % est comprise entre 4 000 et 5 000 rad, résultat en accord avec les chiffres donnés par les auteurs [3].

Nous avons étudié l'effet de la concentration en tétrahydroxyquinone sur le pourcentage de survivants (N/N_0, 100), à pH 6,0 et pour une dose de 8 000 rad. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 2. L'effet protecteur de la THQ se fait sentir dès les faibles concen-

trations et l'optimum est atteint pour une concentration de 4 mM/l. Au-delà, le pourcentage de survivants ne varie plus : on remarquera qu'on n'obtient jamais une protection totale dans les conditions expérimentales retenues.

Nous avons procédé à la mesure du facteur de protection (facteur par lequel on doit multiplier la dose pour obtenir le même pourcentage de survivants que dans les témoins non protégés); ce facteur est voisin de 2 pour une concentration de 5 mM/l et de l'ordre de 3 pour une concentration de 10 mM/l de THQ. La faible solubilité du composé ne permet pas de poursuivre cette étude pour des concentrations plus élevées.



Les essais effectués dans le but de déceler une éventuelle protection postérieure à l'irradiation se sont soldés par des résultats négatifs jusqu'à ce jour. L'addition de THQ à la suspension de levure immédiatement après l'irradiation ne semble pas faire varier le nombre de survivants de manière significative.

L'effet protecteur de la tétrahydroxyquinone a été étudié dans l'intervalle de pH compris entre 2,2 et 10,2. Les résultats obtenus pour une dose de 8 000 rad sont rassemblés dans le tableau I.

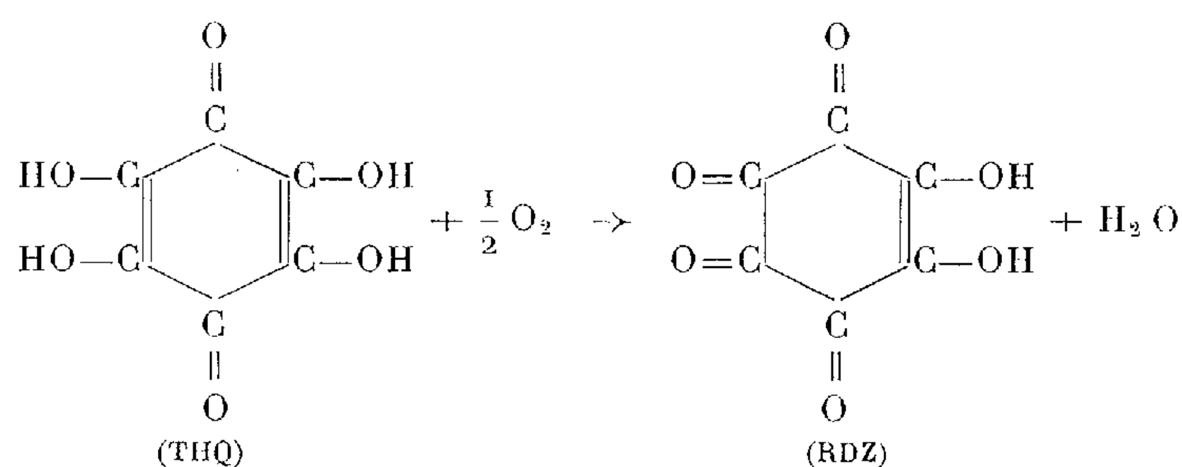
TABLEAU I.

		Valeur du pH (*).					
		2,2.	4,2.	6,0.	7,0.	8,0.	10,2.
$N/N_0 . 100$	Témoins (%)	27	30	32	34	30	20
	THQ 5 mM/l (%)	40	77	82	62	51	52

(*) pH 2 à 8 : tampon de Mac Ilvaine (acide citrique-phosphate); pH 10,2 : tampon carbonate-HCl.

On constate que l'effet protecteur est maximal entre pH 4,2 et 6,0; la faible solubilité de THQ en milieu acide fort permet peut-être d'expliquer la diminution de la protection constatée pour les valeurs du pH inférieures

à 4,0. Cependant, il convient de remarquer que de part et d'autre de pH 6,0 les propriétés d'oxydoréduction de la tétrahydroxyquinone varient. Souchay et Tatibouet [4] ont montré que la vitesse d'oxydation de la THQ en rhodizonate (RDZ) augmente avec le pH; l'irradiation s'effectue en présence d'air et s'accompagne de l'oxydation de la tétrahydroxyquinone par l'oxygène moléculaire [5] suivant l'équation



ce qui a pour effet de diminuer la concentration en THQ. Ceci permet de comprendre que le facteur de protection augmente avec la concentration en THQ, alors que le pourcentage de survivants ne varie pas de 5 à 10 mM/l (*fig.* 2). En effet, lors de la mesure du facteur de protection, la durée de l'irradiation augmente, et, parallèlement à celle-ci, la quantité de THQ oxydée en rhodizonate; dans ce cas, la concentration initiale joue un rôle, en assurant la présence de THQ dans la solution jusqu'à la fin de l'irradiation [6].

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) J.-L. SERIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 908.

(2) L'imprécision porte sur la valeur absolue de la dose; en opérant dans des conditions rigoureusement identiques lors de l'irradiation des essais protégés et des témoins correspondants, nous sommes assurés que les doses reçues sont identiques au cours d'une même série d'expériences.

(3) A. MOOKERJEE, *Nature*, 184, 1959, p. 1502.

(4) P. SOUCHAY et F. TATIBOUET, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. C 108.

(5) J.-L. SERIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 158.

(6) Ce travail a été réalisé avec l'assistance technique de B. Dupont.

(Laboratoire de Physiologie végétale approfondie,
Faculté des Sciences et *Centre Régional Anti-Cancéreux, Toulouse.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chimie des anhydrides de sucres. Synthèse d'un époxy-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle.* Note (*) de M. **Jacques Defaye**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de l'époxy-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle (II) par oxydation de l'énide (I) correspondant.

Dans le cadre d'une étude sur le comportement des sucres en milieu acide, et en rapport avec l'activité de « cofacteur E » [(1), (2), (3), (4)] de certaines substances obtenues à la suite d'un tel traitement, nous avons été amené à synthétiser un dérivé de l'α-D-glucopyranose comportant un pont époxyde entre les carbones 5 et 6.

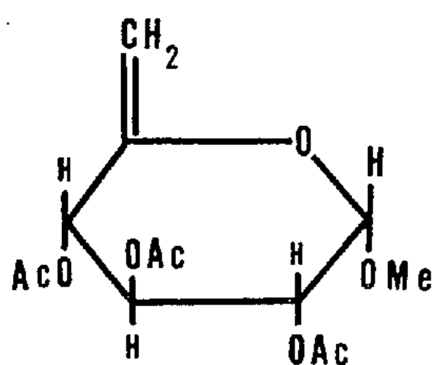
Certains auteurs ont postulé l'obtention d'un époxyde intermédiaire instable de constitution très voisine lors de l' « hydroxylation » de l'ène-1.2 tétra-O-acétyl-2.3.4.6 α-D-glucopyranose par l'acide perbenzoïque (5). Il semble que l'instabilité de cet époxyde n'en ait pas permis l'isolement.

Nous sommes parti du tosyle-6 α-D-glucopyranoside de méthyle (7). Par remplacement du groupe tosyle par un atome d'iode et par acétylation, nous avons obtenu le O-triacétyl-2.3.4 iodo-6 α-D-glucopyranoside de méthyle, qui, en présence de sels d'argent dans la pyridine, nous a fourni l'ène-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle (6) (I).

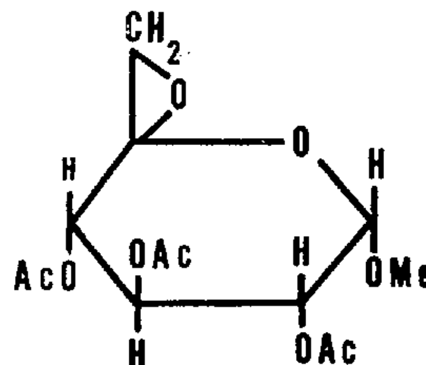
Au cours de notre synthèse, nous avons modifié la préparation du O-triacétyl-2.3.4 iodo-6 α-D-glucoside de méthyle (6) de façon à le rendre plus accessible. Nous avons obtenu ce dérivé en très bon rendement et en une seule étape, par chauffage à reflux du tosyle-6 α-D-glucoside de méthyle dans l'anhydride acétique en présence d'iodure de sodium sec.

Nous avons préparé l'époxy-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle (II) par oxydation de l'ène-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle (I) par l'acide *p*-nitroperbenzoïque (9).

Après élimination par le charbon animal du peracide en excès et de l'acide *p*-nitrobenzoïque formé, nous avons obtenu l'époxy-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle par cristallisation dans l'éther anhydre. Cette substance cristalline possède les constantes suivantes : F 120-121° (10); $[\alpha]_D^{20} + 117°$ ($CHCl_3$; $c = 0{,}83$).



I



II

L'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule brute $C_{13}H_{18}O_9$.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) ([11]) effectué dans $CDCl_3$ à la fréquence de 60 Mc montre bien la présence d'un système AB dû aux protons époxydiques $H_2C—C\langle$ (pont O).

Les valeurs trouvées (12) sont :

$$\delta_A = 171 \text{ c/s}, \quad \delta_B = 152 \text{ c/s} \quad \text{et} \quad J_{AB} = 4 \text{ c/s}.$$

Un spectre comparatif effectué sur l'énide de départ ne montre aucun pic de résonance dans cette région.

Les signaux dus aux protons oléfiniques, qui, pour l'énide donnent un multiplet à 289 et 278 c/s, sont absents du spectre R. M. N. de l'époxyde.

Le spectre infrarouge de l'époxyde montre une bande à 3 020 cm^{-1} correspondant à un —CH époxydique, ainsi qu'une bande à 1 250 cm^{-1} attribuable à la fonction époxyde ([8]).

La configuration du carbone 5 dans l'époxyde (II) n'est pas encore connue.

Description des expériences. — *a. Préparation du iodo-6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle.* — 18 g de tosyle-6 α-D-glucoside de méthyle dissous dans 150 ml d'anhydride acétique sont additionnés de 27 g d'iodure de sodium sec et chauffés 2 h 30 mn à reflux.

Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans deux parties d'eau glacée. Une huile précipite, qui est lavée à l'eau froide à plusieurs reprises. On la reprend par le méthanol à chaud. Après traitement de la solution méthanolique par le charbon animal, on obtient de fines aiguilles par concentration du filtrat.

Rendement total : 16,3 g.

Analyse : $C_{13}H_{19}O_8I$, calculé %, C 36,21; H 4,45; trouvé %, C 36,48; H 4,53.

b. Préparation de l'époxy-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucopyranoside de méthyle. — 1,115 g d'ène-5.6 tri-O-acétyl-2.3.4 α-D-glucoside de méthyle préparé selon ([6]) sont dissous dans 20 ml d'éther anhydre et additionnés de 880 mg d'acide *p*-nitroperbenzoïque (1,3 moles). Après 40 h d'agitation à la température du laboratoire, l'acide *p*-nitrobenzoïque formé est éliminé par filtration et le filtrat traité à chaud par le charbon animal de façon à éliminer le peracide en excès. Par évaporation de la solution, on obtient 1,09 g d'un solide blanc qui, après deux recristallisations dans l'éther anhydre, donne de beaux cristaux.

Analyse : $C_{13}H_{18}O_9$, calculé %, C 49,06; H 5,70; OCH_3 9,74; trouvé %, C 49,07; H 5,56; OCH_3 9,75.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

([1]) P. P. Slonimsky et H. De Robichon-Szulmajster, *Ciba Foundation, Symp. on Drug Resistance*, 1957, p. 210.

([2]) P. P. Slonimsky, J. Defaye, J. Asselineau et E. Lederer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 192.

([3]) J. Defaye, P. P. Slonimsky, G. Perrodin et E. Lederer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 817.

([4]) L. Audrain-Legault-Demare, P. P. Slonimsky, J. Defaye et E. Lederer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1828.

([5]) M. Stacey et L. Turton, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 661.

([6]) B. Helferich et E. Himmen, *Ber.*, 61, 1928, p. 1825.

(7) J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 937.

(8) J. E. FIELD, J. O. COLE et D. E. WOODFORD, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1298.

(9) M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1401.

(10) Point de fusion déterminé à l'aide d'un appareil Kofler (vitesse de chauffage : 3° par minute).

(11) Mesures effectuées par M. P. Laszlo sur un spectrophotomètre Varian A-60.

(12) Les déplacements chimiques exprimés en cycles par seconde sont comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence.

(13) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Comité de Biologie moléculaire, Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique auprès du Premier Ministre, Convention n° 61-FR-172.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Étude cytophotométrique du contenu en acide désoxyribonucléique de cellules en culture infectées par le virus* SV 40 [1]. Note (*) de Mme **Colette Vendrely**, MM. **Frédéric Kasten** [2], **Paul Tournier** et **René Wicker**, présentée par M. Robert Courrier.

L'infection des cellules cercopithèques par le virus SV 40 aboutit à une augmentation considérable de la teneur en DNA des noyaux dans un nombre limité de cellules et à une augmentation du rapport entre la teneur en DNA et la taille de ces noyaux.

Le virus SV 40 décrit par Sweet et Hilleman (1960) [3] est un virus latent qui se trouve dans les cultures de rein de macaques et qui montre un effet cytopathogène sur des cultures de *Cercopithecus æthiops sabæus*. Le fait que ce virus est susceptible de provoquer des cancers chez le Hamster a suscité un grand intérêt parmi les cancérologues, et il nous a paru intéressant d'étudier la teneur en DNA des noyaux de cellules infectées par ce virus. Différents auteurs ont étudié par cytophotométrie l'influence de l'infection virale sur le contenu en DNA des noyaux de cellules en culture. Il apparaît que les virus à DNA provoquent une augmentation notable de la teneur en DNA des cellules infectées [Leuchtenberger, 1959 [4]], ce qui est parfaitement logique.

Aucun travail de cet ordre n'a encore été consacré au virus SV 40. On a toutes raisons de penser qu'il s'agit là d'un virus à DNA; sa localisation semble exclusivement nucléaire et Gerber (1962) [5] a récemment isolé de ce virus un DNA infectieux. Il était donc important d'étudier comment ce nouveau virus peut modifier le contenu en DNA des cellules qu'il infecte.

Matériel et méthode. — Nous avons utilisé des cellules de rein de singe cercopithèque, repiquées sur lamelles en tubes de Leighton. Une série de tubes a été infectée par du virus SV 40 à la concentration de $1,2.10^5$ unités formant plage par tube.

Une autre série servait de témoin. Nous avons ainsi prélevé des lamelles 1, 3, 4 et 7 jours après l'infection.

Les lamelles correspondant aux cellules infectées et les lamelles témoins furent chaque fois fixées simultanément dans de l'alcool acétique, puis colorées par la technique de Feulgen.

L'étude cytophotométrique des noyaux fut effectuée grâce à un cytophotomètre de type Pollister. Nous avons effectué 60 à 130 mesures par préparation.

Résultats. — L'étude cytophotométrique de noyaux de cellules normales en cultures du 1er au 7e jour (*fig.* 1) nous a permis de constater que ces cellules se répartissent en deux populations principales que nous appelons 2 N et 4 N (il est très probable que la première correspond à

des cellules diploïdes ou paradiploïdes et la seconde à des cellules prémitotiques ou paratétraploïdes), il semble même exister un petit nombre de cellules octoploïdes. L'étude parallèle des cellules infectées (du moins dans nos conditions de travail) ne montre pas de perturbation notable par rapport au témoin. Ceci signifie que si le virus affecte la teneur en DNA du noyau, son action ne porte que sur un pourcentage de cellules trop faible pour que l'étude d'une soixantaine de noyaux puisse la faire apparaître.

Nous avons donc recherché pour les mesurer cytophotométriquement les noyaux d'aspect anormal n'existant pas dans les préparations témoins. Ces noyaux sont de deux types : au début apparaissent surtout des noyaux souvent volumineux et présentant, outre la coloration finement granulaire de la chromatine normale, une coloration diffuse s'étendant à une partie du noyau ou sa totalité, ces noyaux bien que rares apparaissant nettement au 3e jour. Dans les stades plus avancés un autre type de noyau anormal fait son apparition. Il est plus petit, plus dense; l'image granulaire de la chromatine a disparu et tout le noyau se colore de façon homogène par le réactif de Feulgen.

Ces deux types de noyaux sont peu nombreux et ne représentent qu'une partie infime de la population.

Les résultats de l'étude cytophotométrique des noyaux anormaux montrent que les noyaux du premier type ont en général une teneur en DNA nettement plus élevée que celle des noyaux normaux (*fig.* 2 *a*). Ceci est dû évidemment au DNA viral se surajoutant au DNA de la chromatine, mais aussi au fait que ce processus semble s'exercer de préférence sur les noyaux prémitotiques, en effet les noyaux ne présentant que des traces d'infection à son début se trouvent avoir le plus souvent le double ou le quadruple de la teneur normale. Le rapport entre la teneur

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Contenu en DNA des noyaux des cellules des cultures normales et des cultures infectées par le virus SV 40. En abscisse : teneur des noyaux en DNA; en ordonnée : le pourcentage des noyaux trouvés dans les différentes colonnes de l'histogramme.

Fig. 2. — Superposition des histogrammes obtenus en mesurant les noyaux au hasard dans la culture et en mesurant les noyaux d'aspect anormal.
(*a*) Cultures au 3e jour d'infection.
(*b*) Cultures au 7e jour d'infection.

Fig. 3. — Comparaison entre la teneur en DNA des noyaux et leur taille (obtenue en faisant le produit de deux diamètres). Les noyaux étant aplatis, ce calcul peut être utilisé pour avoir une idée du volume.
(*a*) Culture au 3e jour d'infection.
(*b*) Culture au 7e jour d'infection.
● Noyaux d'aspect normal.
□ Noyaux à coloration diffuse surajoutée.
○ Noyaux denses et homogènes.

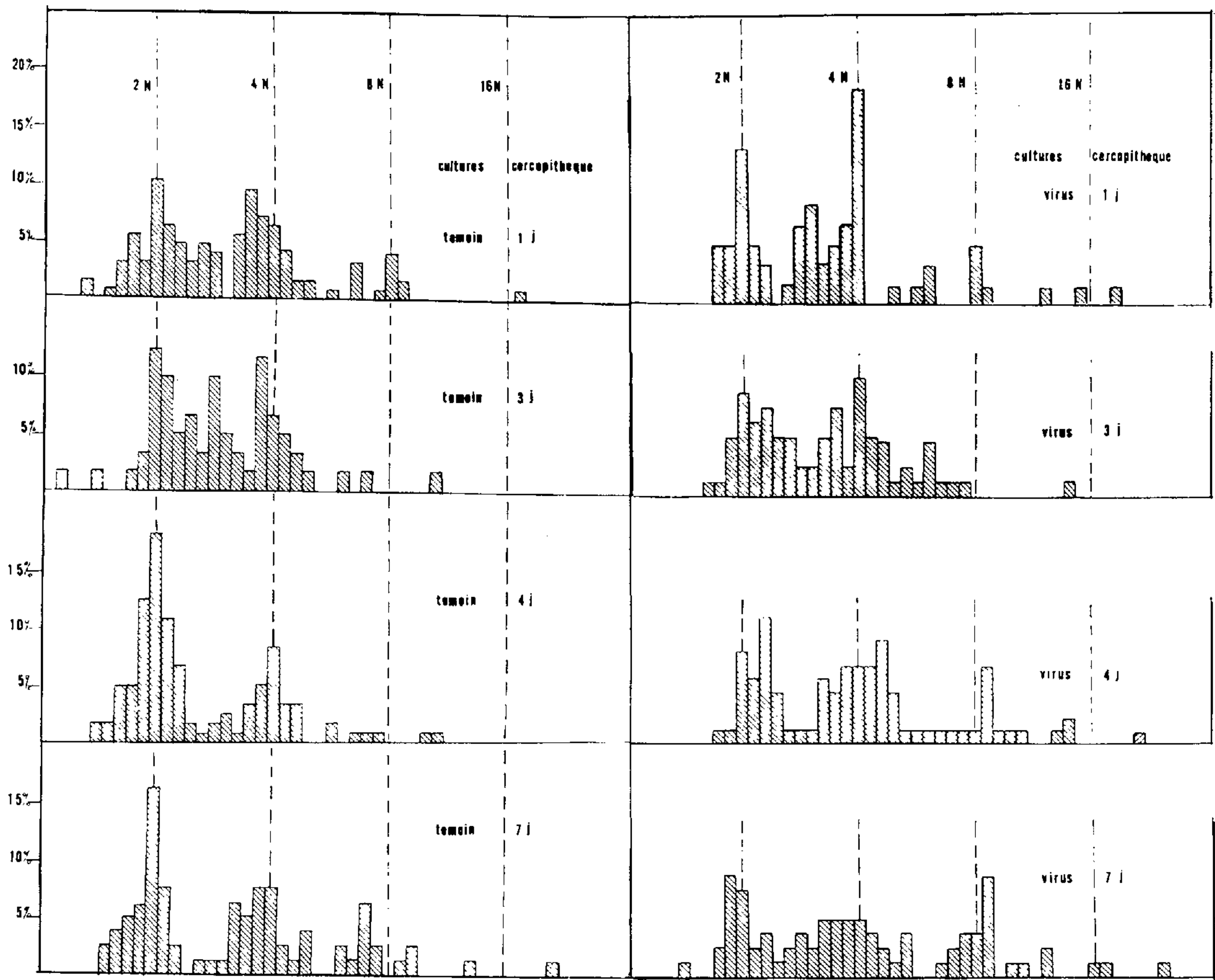

20%
15%
10%
5%
2 N
4 N
8 N
16N
cultures
cercopitheque
temoin
1 j
2N
4 N
8 N
16 N
cultures
cercopitheque
virus
1 j
10%
5%
temoin
3 j
virus
3 j
15%
10%
5%
temoin
4 j
virus
4 j
15%
10%
5%
temoin
7 j
virus
7 j

Fig. 1.

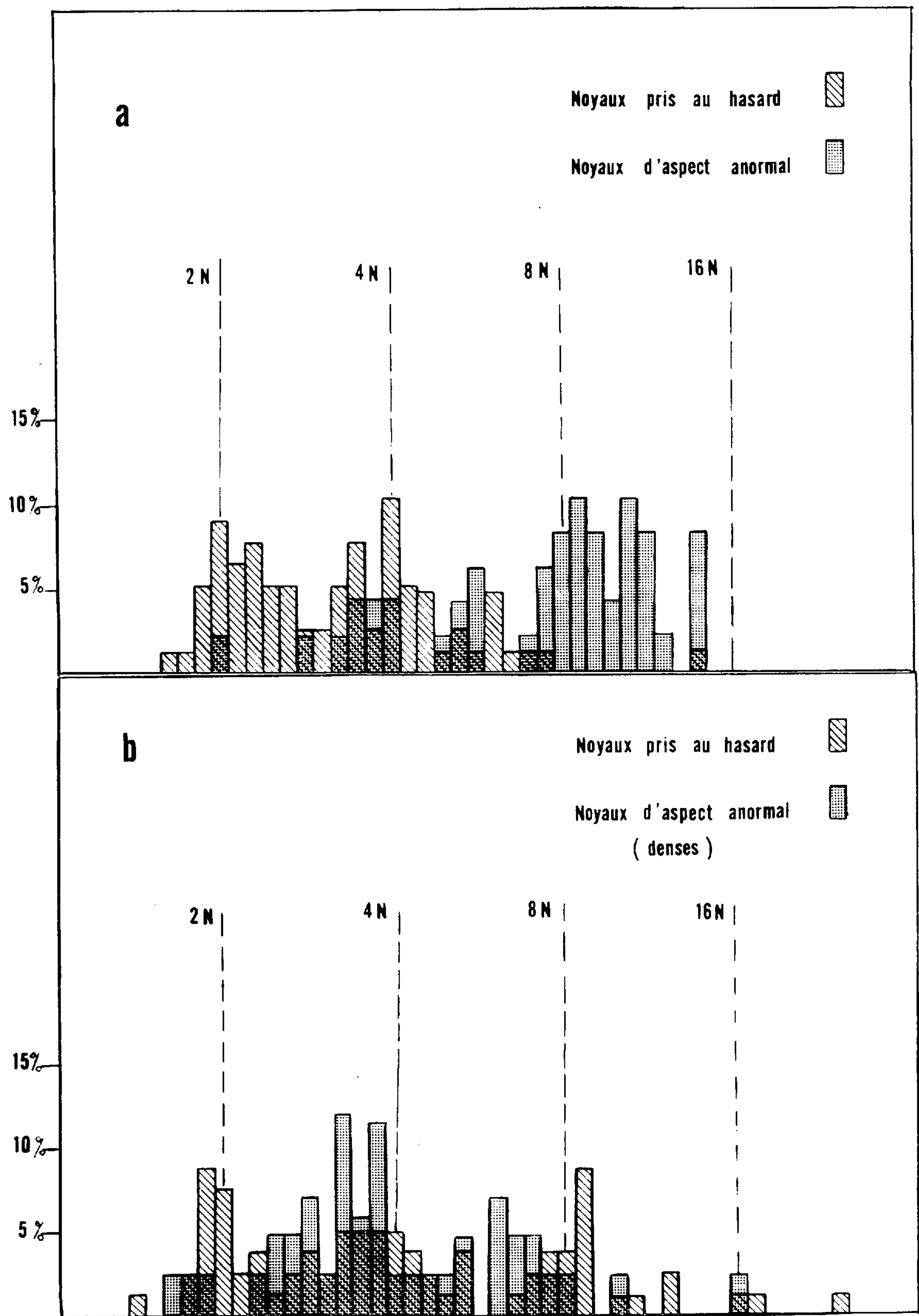
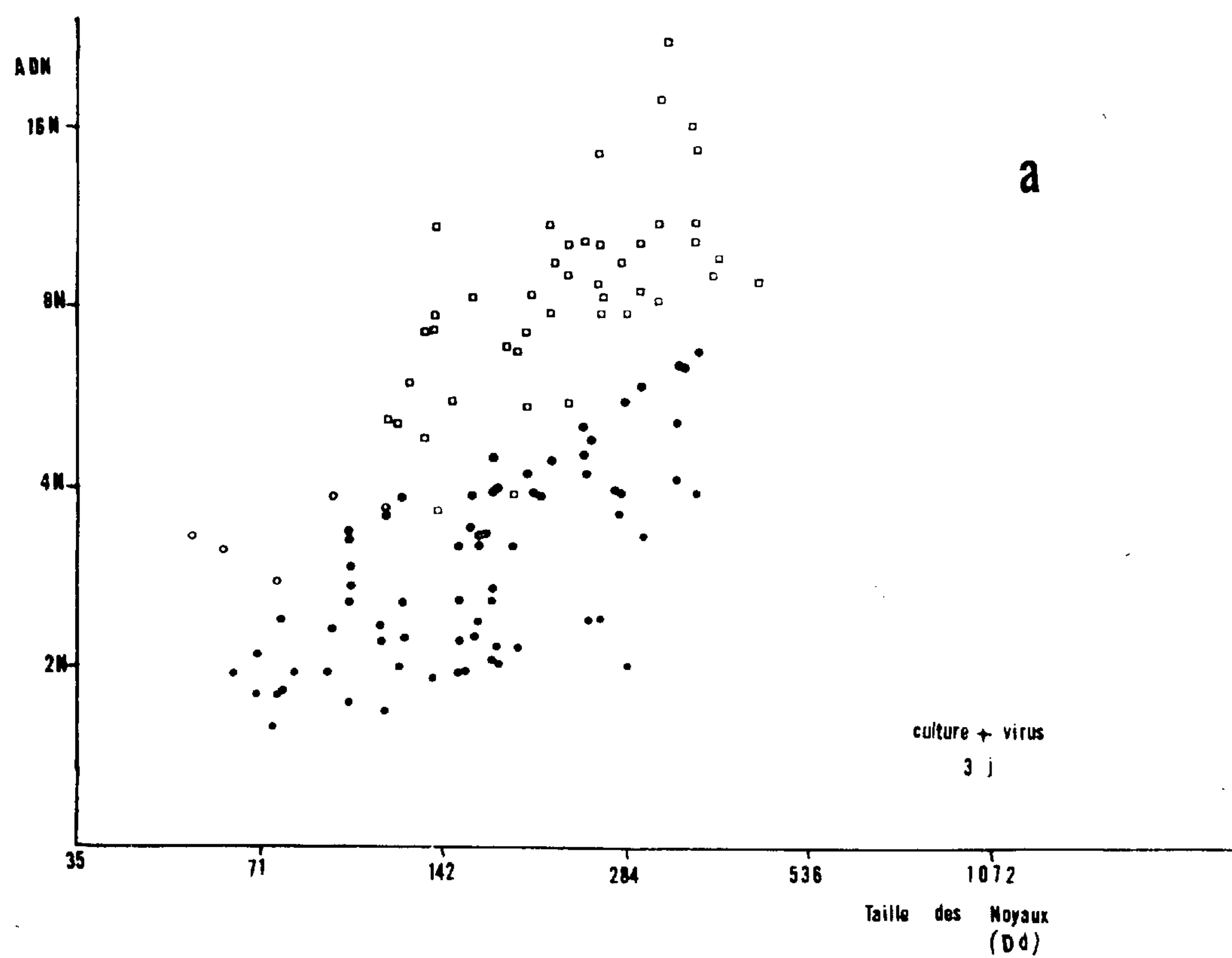

a
Noyaux pris au hasard
Noyaux d'aspect anormal
2 N
4 N
8 N
16 N
15%
10%
5%
b
Noyaux pris au hasard
Noyaux d'aspect anormal
(denses)
2 N
4 N
8 N
16 N
15%
10%
5%

Fig. 2.


ADN
16 N
8 N
4 N
2 N
a
culture + virus
3 j
35
71
142
284
536
1072
Taille des Noyaux
(Dd)

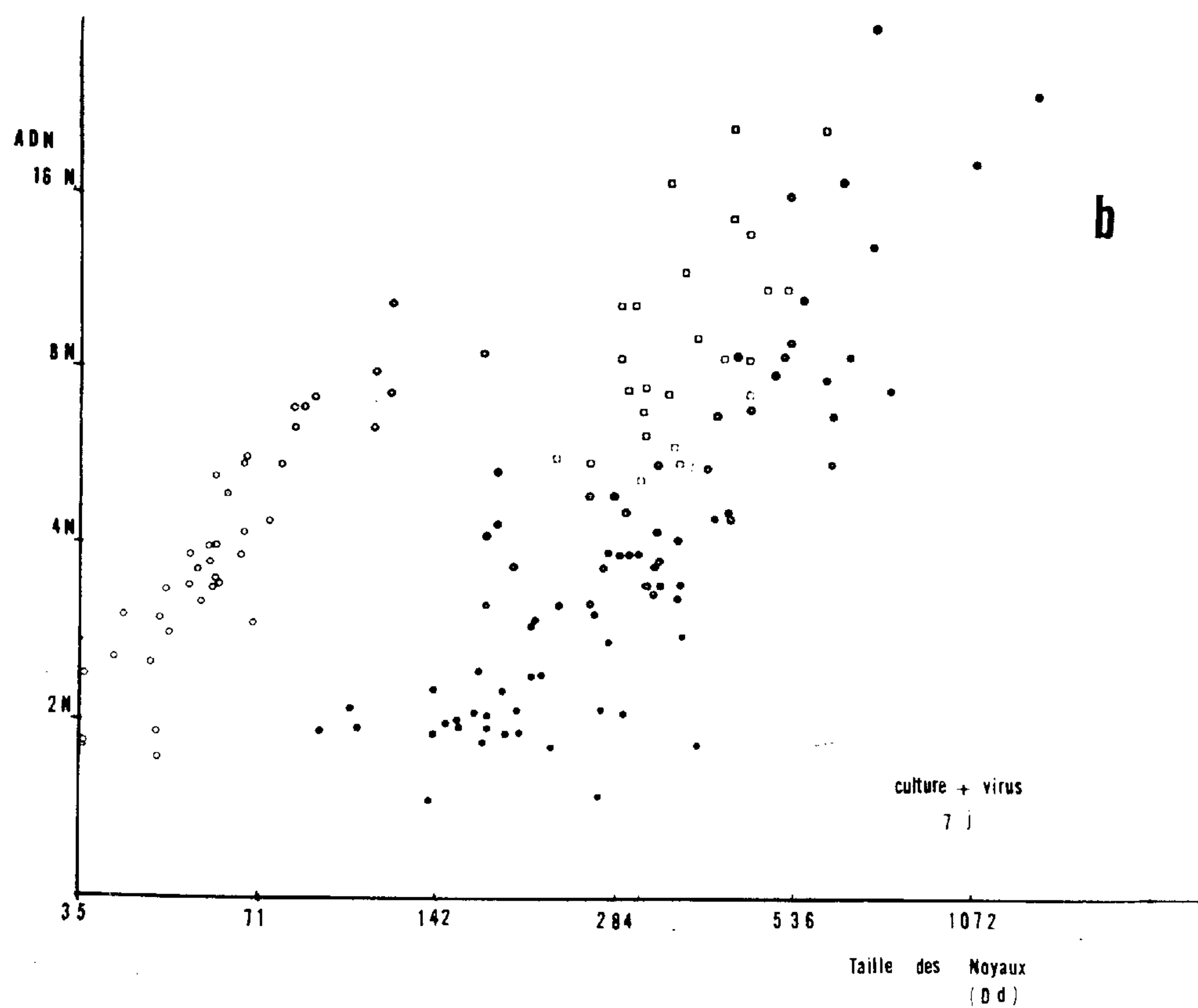

ADN
16 N
8 N
4 N
2 N
b
culture + virus
7 j
35
71
142
284
536
1072
Taille des Noyaux
(Dd)

Fig. 3.

en DNA et la taille de ces noyaux est légèrement supérieur à la normale (*fig.* 3 *a*).

Dans les stades plus avancés, ce type de noyaux devient plus rare et est remplacé par des noyaux denses qui ont une teneur en DNA généralement nettement inférieure à celle des noyaux précédents (*fig.* 2 *b*), la plupart ont une teneur légèrement inférieure à 4 N. Mais le rapport entre la teneur en DNA et la taille des noyaux est ici remarquablement dévié par rapport à la normale, la figure 3 *b* montre nettement à quel point la taille des noyaux est diminuée par rapport à leur teneur en DNA.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : le virus n'infecterait qu'un petit nombre de cellules par rapport à l'ensemble de la culture. L'invasion du noyau par le virus aboutit à une augmentation considérable de sa teneur en DNA, le DNA viral s'ajoutant à celui de la cellule. Contrairement à ce qui se passe lors de la synthèse normale du DNA, cette formation d'un DNA étranger ne s'accompagne pas d'une synthèse parallèle des autres constituants du noyau cellulaire, c'est pourquoi le rapport entre la teneur en DNA du noyau et sa taille est augmenté de façon significative.

Par la suite, comme l'ont montré les travaux au microscope électronique [6] une certaine proportion de virus sort du noyau pour passer dans le cytoplasme et il est libéré dans le liquide surnageant comme le prouvent les titrages.

C'est ce qui expliquerait l'existence dans les stades plus avancés de l'infection de noyaux anormaux très petits et à teneur en DNA inférieure à celle des précédents. Il s'agit vraisemblablement de résidus de noyaux infectés partiellement vidés de leurs virus et voués à une destruction plus ou moins rapide.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) Ce travail fut réalisé grâce aux dons C 4 602 et C 51 39 de l'U. S. Public Health Service.

(2) National Science Foundation Senior Post doctoral Fellow.

(3) B. H. Sweet et M. R. Hilleman, *Proc. Soc. exp. Biol. and. Med.*, 105, 1960, p. 420-427.

(4) C. Leuchtenberger, G. S. Boyer et J. J. Strain, *Amer. N. Y. Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 73-83.

(5) P. Gerber, *Virology*, 16, n° 1, 1962, p. 96-97.

(6) N. Grandboulan, Communication personnelle.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif.*)

VIROLOGIE. — *Transmission naturelle* ab ovo *du virus de l'hépatite infectieuse du Caneton.* Note (*) de MM. **José Antonio Vindel** et **Jacques Aycardi**, transmise par M. Gaston Ramon.

Nous avons pu mettre en évidence la présence du virus de l'hépatite infectieuse du Caneton dans les œufs pondus par les reproducteurs infectés et dans les embryons qui en sont issus. La transmission *ab ovo* de la maladie ainsi démontrée permet d'expliquer certaines particularités épizootiologiques de cette infection.

Les modalités de la transmission naturelle de l'hépatite à virus du Caneton (HVC) demeurent encore incomplètement connues. On sait que les jeunes animaux éliminent le virus dans leurs fèces pendant une période au moins égale à huit semaines après l'infection (Reuss, 1959) ([1]), ce qui permet la contagion directe entre animaux. La grande résistance du virus a été d'autre part invoquée pour expliquer la persistance de la maladie plusieurs années de suite en un même lieu, en dépit des mesures les plus draconiennes de désinfection. L'existence de réservoirs de virus appartenant à d'autres espèces rend également compte de la pérennité de l'infection dans certains cas (Vindel, 1962) ([2]). Mais, l'apparition de l'hépatite virale dans les élevages isolés n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Or aucune preuve du passage direct du virus des reproducteurs infectés aux canetons par l'intermédiaire de l'œuf n'a été signalée à notre connaissance. Asplin (1961) ([3]) précise à ce sujet : « There is no evidence to suggest that virus is passed through the hatching egg to infected newly hatched ducklings ».

Nous rapportons dans la présente Note des faits qui montrent que cette transmission *ab ovo* est possible dans les conditions naturelles.

Apparition et identification de la maladie. — Dans un élevage de la région parisienne, une forte mortalité se manifeste en mars 1962 sur le premier lot de canetons de l'année. Dès la 12e heure qui suit l'éclosion 15 canetons meurent en présentant des symptômes caractéristiques : contraction tonique des muscles, tremblements, opisthotonos. Les lésions hépatiques, moins nettes, sont essentiellement congestives (quelques marbrures). Cependant le virus causal est facilement isolé sur embryons de poulets et produit, chez ces derniers, des lésions pathognomoniques (nanisme, lésions nécrotiques du foie et rétention biliaire). Au 4e passage sur embryon, une épreuve de séroneutralisation positive confirme qu'il s'agit bien du virus HVC : Les lésions embryonnaires sont spécifiquement inhibées par un anti-sérum préparé sur canes hyperimmunisées par des injections répétées de virus virulent (titre : 800 doses inhibitrices de la DL_{50} embryon par millilitre). Le traitement des canetons survivants entrepris précocement avec le sérum hyperimmum arrête la mortalité. Il est décidé d'instituer une séroprévention systématique à un jour dans

les lots suivants de canetons : 2 700 canetons furent ainsi traités sans qu'aucune perte par HVC ne soit apparue malgré la persistance de l'infection.

Isolement du virus HVC à partir des œufs clairs. — Des œufs clairs éliminés au cours du mirage au 4e jour d'incubation (2e lot) sont ouverts aseptiquement et le vitellus est additionné d'un volume égal d'eau physiologique tamponnée (pH 7,2) et de chloroforme à raison de 0,05 ml pour chaque millilitre du mélange précédent. Après 10 mn d'agitation à 20°C, on centrifuge à faible vitesse (1500 g). La fraction aqueuse est ensuite mélangée à un volume deux fois moindre de fréon 113. Après agitation énergique pendant 3 mn (agitateur tournant à 17 000 t/mn), on centrifuge comme précédemment. Le surnageant est inoculé à des embryons de poulets.

Les lésions caractéristiques de l'HVC, discrètes au premier passage, s'accroissent au cours des passages successifs. Un test de séroneutralisation confirme la nature du virus. (Ce test est pratiqué avec un antisérum préparé sur lapin et non sur cane afin d'éliminer la possibilité d'une infection virale intercurrente. Titre du sérum : 600 doses inhibitrices de la DL_{50} embryon.)

Isolement du virus à partir des embryons de canards. — Des embryons morts entre le 14e et le 28e jour d'incubation (3e et 4e lots de l'année) sont prélevés aseptiquement. Les foies sont broyés au Potter en présence d'un volume égal d'eau physiologique tamponnée (pH 7,2). On centrifuge 5 mn à 1500 g. Le surnageant est inoculé à des embryons de poulet après traitement antibiotique (pénicilline 2 000 U : O + streptomycine 50 mg/ml). Les deux essais donnent le même résultat positif : apparition de lésions caractéristiques de l'hépatite à virus sur les embryons ainsi inoculés.

Conclusion. — Au cours d'une épizootie d'hépatite infectieuse du Caneton, le virus a été isolé et caractérisé dans des œufs clairs et dans des embryons de canards morts entre le 14e et le 28e jour d'incubation. Ces faits démontrent la possibilité du passage de l'agent viral de la mère au caneton par l'œuf. Ceci permet d'expliquer l'existence d'épizooties brutales à manifestations très précoces, et l'apparition de l'HVC dans des élevages isolés où toute possibilité de contamination préalable des locaux est exclue. L'origine de l'infection doit, dans ces conditions, être recherchée chez les adultes reproducteurs.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) V. Reuss, *Zbl. für Vet. Med.*, 6, 1959, p. 209-248.

(2) J. A. Vindel, *Le virus de l'hépatite à virus du Caneton. I. Propriétés générales* (*Ann. Zoot.*) (sous presse).

(3) F. D. Asplin, *Off. Internation. Épizooties*, 56, 1961, p. 793-800.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Recherches vétérinaires.*)

CANCÉROLOGIE. — *Dysprotéinémie de nature α_2-globulinique chez le Rat porteur d'hépatome greffé.* Note (*) de MM. **Georges A. Boffa**, **Jean M. Fine** et **François Zajdela**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les études biochimiques sur les paraprotéines sériques observées chez l'Homme au cours d'affections telles que le myélome ou la maladie de Waldenström ont permis de montrer la pluralité des globulines anormales quant à leur comportement électrophorétique, leurs dimensions moléculaires et leurs structures immunochimiques. Cependant, le mécanisme de leur élaboration et la nature des cellules responsables de leur synthèse restent encore mal connus.

La possibilité d'effectuer des recherches expérimentales sur un animal présentant l'association d'un syndrome dysprotéinémique et d'une prolifération tumorale nous a incité à rechercher des anomalies protéiques chez le Rat porteur d'une tumeur hépatique à croissance ascitique.

Matériel. — Rats de souche Wistar, atteints d'hépatome ascitique type Zajdela, souches C et D ([1]). Ces tumeurs ont été obtenues à partir d'hépatomes expérimentaux au jaune de beurre. Les cellules tumorales poussent sous forme d'îlots de 2 à 50 cellules, librement suspendus dans le liquide d'ascite.

Protocole. — Les protéines totales du sérum de Rat porteur d'hépatome ont été dosées ainsi que celles du liquide d'ascite.

Les deux liquides biologiques ont été soumis à l'analyse électrophorétique sur papier, en gélose, et à l'électrophorèse bidimensionnelle en gel d'amidon selon des modalités décrites antérieurement pour l'étude du sérum normal de Rat souche Wistar [([2]), ([3])].

Résultats. — *a. Existence d'une hyperprotéinémie dans le sérum de Rat porteur d'hépatome.* — Le taux des protéines totales du sérum varie entre 58 et 76 g/l chez les rats tumoraux alors qu'il varie entre 30 et 43 g/l chez les rats normaux de même souche. Le liquide d'ascite très abondant, riche en protéines, contient des taux variant entre 26 e, 37 g/l.

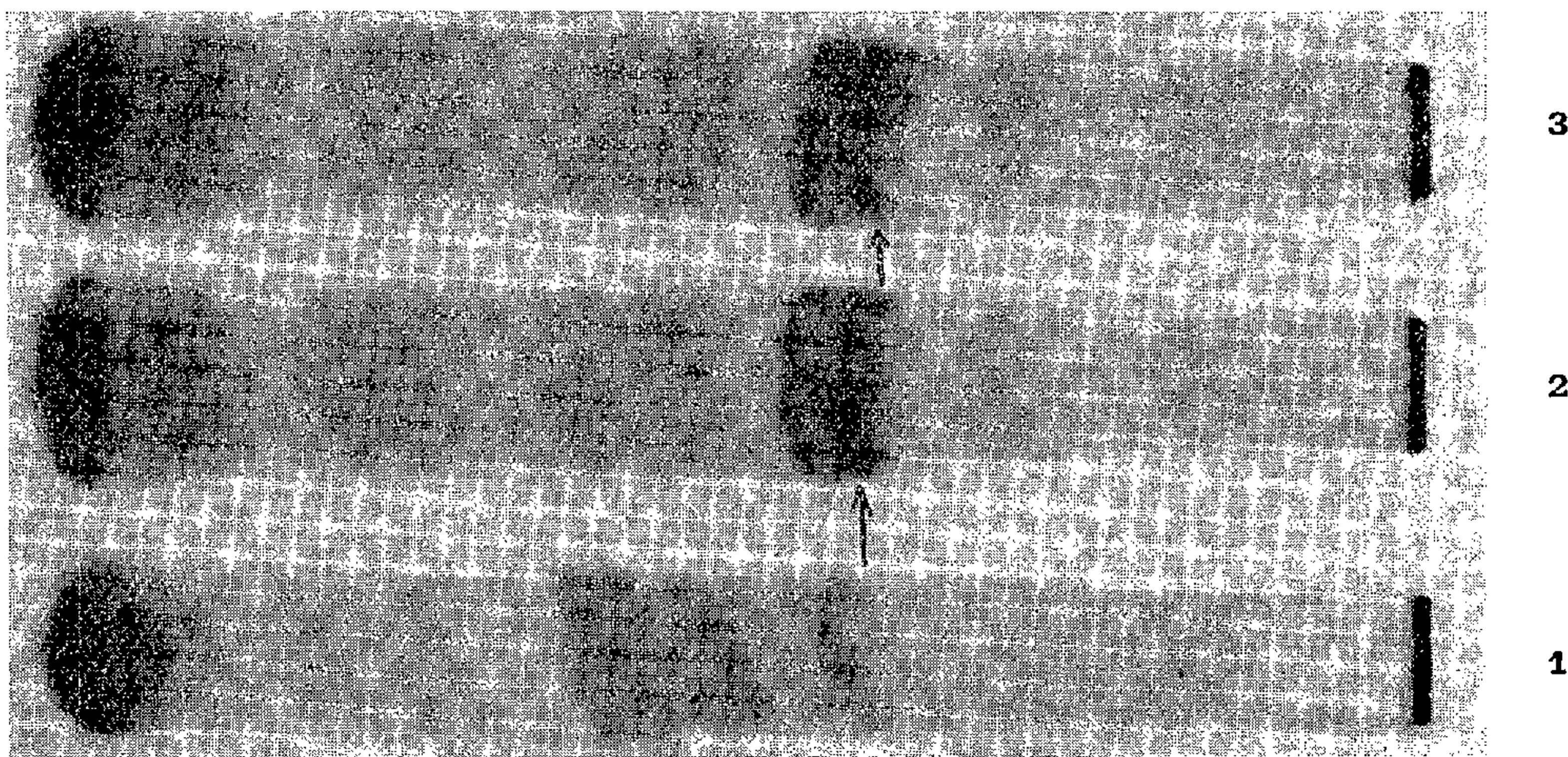
b. Mise en évidence d'un constituant globulinique anormal chez ces animaux. — L'électrophorèse sur papier, effectuée en tampon véronal pH 8,6, ne révèle que des anomalies *quantitatives*. Parmi celles-ci, la plus frappante est une forte hyper α_2-globulinémie, accompagnée d'une augmentation des globulines α_1. Par contre, à côté d'une hypoalbuminémie modérée, existe un véritable effondrement des γ-globulines atteignant parfois les limites de l'agammaglobulinémie.

Les mêmes anomalies sont retrouvées en électrophorèse en gélose à pH 8,2.

L'électrophorèse en gel d'amidon ([4]), en système discontinu de tampons ([5]) permet la mise en évidence d'un constituant non décelable dans le sérum

de Rat normal. En effet, ce support, ajoutant à la simple séparation électrophorétique un pouvoir de filtration du gel sur les protéines, scinde des zones électrophorétiquement homogènes, en plusieurs constituants différents quant à leurs dimensions moléculaires et dont les plus lents ont des structures macroglobuliniques.

Ce constituant existe dans le sérum de Rat porteur d'hépatome, sous l'aspect d'une zone protéique homogène, quantitativement très importante (*fig.* 1). Ce constituant anormal a été identifié, par électrophorèse bidimensionnelle en gel d'amidon, comme de nature α_2-globulinique.



Électrophorèses en gel d'amidon.
1. Sérum de rat normal souche Wistar.
2. » » porteur d'hépatome souche C 419.
3. » » » » » D 337.
La flèche montre la protéine pathologique.

Sa faible mobilité en gel d'amidon [mobilité inférieure à celle de l'α_1-macroglobuline sérique que nous avons identifié chez le Rat normal de même souche ([6])] est très en faveur d'une structure macromoléculaire.

A côté de cette globuline α_2, existe une augmentation de l'haptoglobine (α_2E-globuline du Rat) de certaines α_1-globulines, et une très importante augmentation des β-lipoprotéines.

La constation simultanée d'un constituant globulinique anormal, d'une hyper protéinémie, d'une très forte hypo-γ-globulinémie ainsi que des modifications moins significatives portant sur d'autres fractions comme les α_1-globulines, traduisent des perturbations humorales superposables à celles observées dans les dysprotéinémies humaines de nature myélomateuse ou macroglobulinémique.

Ainsi, la mise en évidence chez le Rat porteur d'hépatome d'un constituant existant en quantité importante à la fois dans le sérum et dans le

liquide d'ascite, non décelable chez le Rat normal, et dont la nature macroglobulinique mérite d'être démontrée pose le problème des rapports existant entre la dysprotéinémie observée et la prolifération cellulaire tumorale.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) R. MONIER, F. ZAJDELA, P. CHAIX et J. F. PETIT, *Cancer. Res.*, 19, 1959, p. 927.

(2) G. A. BOFFA et J. M. FINE, *Rev. Franç. Études clin. et biol.*, 1962.

(3) G. A. BOFFA et J. M. FINE, *Rev. Franç. Études clin. et biol.*, 1962.

(4) O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.

(5) M. D. POULIK, *Nature*, 180, 1957, p. 1477.

(6) Y. JACQUOT-ARMAND, G. A. BOFFA et J. M. FINE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 590.

(*Laboratoire d'Immunochimie*
du Centre National de Transfusion sanguine
et *Institut du Radium, Fondation Curie.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JUILLET 1962.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

M. le **Président** informe l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le lundi 10 décembre 1962, sous la Coupole, sous réserve que les travaux soient terminés.

CORRESPONDANCE.

M. le **Président** dépose sur le Bureau de l'Académie deux exemplaires en bronze de la Médaille gravée à l'effigie de M. **Paul Pascal** à l'occasion de son Jubilé scientifique, offerts par le Comité d'organisation de celui-ci.

Le Secrétaire général du **Conseil international des Unions scientifiques** adresse le Rapport du « **First meeting of the committee on the future structure of International council of scientific Unions** », qui a eu lieu à Paris, les 26 et 27 mai 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Propriétés chimiques de quelques éléments dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu*, par Roger Molina (Thèse, Paris).

2° L. Pearce Williams. *The physical sciences in the first half of the nineteenth century : Problems and sources.*

3° *Ciba Foundation colloquia on endocrinology.* Volume 14. *Immuno assay of hormones.*

4° Romulo Bell Huerta. *Quimica aplicada a la farmacia, a la medicina, a la industria.*

5° Institut d'estudis catalans. Delfí Abella i Gibert. *L'orientació antropològica existencial de la psiquiatria* (Premi Doctor Marti i Julià, 1961).

6° The Royal Society. *Bulletin of the Royal Society international scientific information services.* Vol. I, n° 1.

Il signale également un ouvrage multicopié :

Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude d'une méthode de mesure continue de l'effet isotopique. Recherche d'un effet isotopique dans la réduction de l'oxyde cuivreux par le mélange* ^{12}CO-^{14}CO, par Jacques Richard (Thèse, Lyon).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Nouvelle présentation de la Thermodynamique de la particule isolée.* Note de M. **Louis de Broglie.**

Une nouvelle présentation de la Thermodynamique de la particule isolée développée dans une Note antérieure est donnée sous une forme un peu différente et avec des précisions nouvelles.

Dans ces dernières années nous avons acquis la conviction que, si l'on voulait obtenir une interprétation claire et raisonnable de faits physiques incontestables, il fallait faire une réinterprétation de la Mécanique ondulatoire en partant des principes suivants : 1° le corpuscule a à chaque instant une position bien déterminée dans son onde et suit une trajectoire bien définie au cours du temps; 2° l'onde est une réalité physique; 3° une certaine relation doit être établie entre la propagation de l'onde et le mouvement du corpuscule ([1]).

Ceci nous a amené à reprendre une tentative que nous avions faite en 1926-1927 (théorie de la double solution). On y considère le corpuscule comme une petite horloge siège d'un mouvement périodique interne dont la fréquence propre ν_0 est reliée à la masse propre par la relation $h\nu_0 = m_0 c^2$ et l'on admet que le corpuscule doit se déplacer de façon que son mouvement interne reste constamment en phase avec l'onde environnante. Ceci suffit à établir entre le mouvement du corpuscule et la propagation de l'onde une relation bien déterminée qui s'exprime par une formule que j'ai nommée « la formule du guidage ». Cette formule est étroitement liée à la représentation hydrodynamique de la propagation de l'onde donnée par Madelung dès 1926. Dans cette représentation, si l'on écrit l'onde sous la forme $a\, e^{(i/\hbar)\varphi}$, où a et φ sont réelles, la phase φ joue le rôle d'une sorte de potentiel des vitesses et l'on peut définir en chaque point de l'onde une vitesse d'écoulement $\vec{v}$ le long d'une ligne de courant : la formule du guidage attribue alors au corpuscule la vitesse $\vec{v}$ au point où il se trouve. On arrive ainsi à l'image suivante : la propagation de l'onde étant représentée par un écoulement hydrodynamique, le corpuscule peut être considéré comme une sorte de granule incorporé à cet écoulement et qui, par suite, suit constamment la ligne de courant sur laquelle il se trouve placé.

Mais, si cette représentation est ici un point de départ nécessaire, j'ai reconnu depuis quelques années qu'elle devait être complétée parce qu'elle ne contient pas les éléments statistiques indispensables à l'interprétation des lois de probabilités de la Physique quantique. Pour la compléter, il paraît nécessaire d'introduire l'hypothèse du « milieu subquantique de MM. Bohm et Vigier [2]. Ces auteurs ont supposé qu'il existe dans tout l'espace un milieu caché, plus profond que le niveau microphysique de l'échelle atomique : ce milieu, sans doute très complexe, serait en constante interaction énergétique avec les particules du niveau microphysique et imposerait à leurs mouvements de continuelles perturbations aléatoires. Le milieu subquantique constituerait donc une sorte de « thermostat caché » avec lequel toute particule, même quand elle nous semble isolée, se trouverait en perpétuel contact énergétique.

Cette idée m'a conduit l'an dernier à esquisser une Thermodynamique de la particule isolée [3]. Je me suis inspiré dans cette tentative d'idées que j'avais eues en 1946-1948 en étudiant d'anciens travaux de Helmholtz et de Boltzmann et aussi d'un intéressant Mémoire de M. Terletski [4].

La première formule fondamentale de cette Thermodynamique s'obtient en attribuant à la particule en contact avec le thermostat caché une température dont la valeur T_0 dans son système propre est définie par la relation $h\nu_0 = m_0 c^2 = kT_0$. Alors dans un système de référence galiléen où la particule est animée d'une vitesse βc, la fréquence cyclique du mouvement interne de la particule est $\nu_c = \nu_0\sqrt{1-\beta^2}$ tandis que sa température y est $T = T_0\sqrt{1-\beta^2}$. On obtient donc comme première formule fondamentale de la Thermodynamique de la particule isolée la forme covariante

$$\boxed{h\nu = kT.} \tag{1}$$

Pour obtenir une seconde formule fondamentale, nous adopterons une présentation un peu différente de celle de notre Note précitée [3]. Nous supposerons que la masse propre instantanée M_0 de la particule a une valeur qui fluctue au cours de ses échanges d'énergie avec le thermostat caché et, nous inspirant d'une méthode classique employée par Einstein dans sa théorie des fluctuations, nous définirons l'entropie S du thermostat caché en contact énergétique avec la particule par la formule

$$S = S_0 + S(M_0), \tag{2}$$

où S_0 est la partie sensiblement constante de S qui ne dépend pas de l'état de la particule tandis que $S(M_0)$ est la très petite partie de S qui dépend de la valeur instantanée de M_0. Or le principe de l'inertie de l'énergie nous apprend que, dans le système propre de la particule, la quantité de chaleur δQ_0 cédée par le thermostat à la particule sert à augmenter son énergie interne suivant la formule $\delta Q_0 = \delta M_0 c^2$; d'où,

dans un système de référence où la particule est en mouvement avec la vitesse βc, compte tenu de la formule de transformation de la quantité de chaleur $\delta Q = \delta Q_0 \sqrt{1-\beta^2}$,

$$\delta Q = \delta M_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2} = -\delta_{M_0} \mathcal{L}, \tag{3}$$

où $\delta_{M_0} \mathcal{L}$ désigne la variation de la fonction de Lagrange de la particule qui résulte de la seule variation de la massse propre. Désignons par Ⓐ l'intégrale d'action hamiltonienne de la particule prise sur une période τ_c de son mouvement interne. Comme τ_c est extrêmement petit à l'échelle macroscopique, $\mathcal{L}$ peut être considérée comme approximativement constante pendant le temps τ_c et l'on aura

$$Ⓐ = \int_0^{\tau_c} \mathcal{L}\, dt \sim \tau_c \mathcal{L} = \frac{1}{\nu_c} \mathcal{L},$$

d'où par (1) et (3),

$$\delta_{M_0} Ⓐ = \frac{1}{\nu_c} \delta_{M_0} \mathcal{L} = -\frac{h}{kT} \delta Q. \tag{4}$$

L'entropie du thermostat caché, quand il cède la quantité de chaleur δQ varie de $\delta S = -\delta Q/T$, ce qui nous conduit à écrire la relation (2) sous la forme

$$\boxed{S = S_0 + \frac{k}{h} Ⓐ} \tag{5}$$

C'est la seconde formule fondamentale cherchée.

Voyons maintenant comment l'introduction de ce point de vue thermodynamique en Mécanique ondulatoire nous conduit à modifier l'image hydrodynamique précédemment envisagée. Dans un écoulement hydrodynamique, un granule entraîné par le fluide ne peut être animé d'un mouvement régulier le long d'une ligne de courant que s'il est assez lourd pour résister aux continuels chocs aléatoires des molécules du fluide qui sont toujours animées d'une agitation thermique. Si le granule est très léger, il tendra encore à suivre la ligne de courant de l'écoulement, mais à ce mouvement régulier se superposera une agitation brownienne entièrement aléatoire qui, en le projetant en tous sens, le fera constamment passer d'une ligne de courant sur une autre et lui donnera ainsi une probabilité $|\psi|^2 d\tau$ d'être présent dans l'élément de volume $d\tau$ de l'espace physique [2].

On peut donner un exemple frappant de la nécessité d'une pareille conception quand on admet la formule du guidage. Celle-ci, en effet, si on l'applique à un atome d'hydrogène dans un état *s*, indique que l'électron y a une vitesse nulle. Son mouvement régulier se réduisant à l'immobilité, on ne voit pas du tout comment peut se réaliser la probabilité

$|\psi|^2$ de sa présence en un point quelconque de l'atome. La difficulté disparaît, comme je l'avais déjà signalé [5], si l'on admet que l'électron est animé d'un mouvement brownien qui le fait continuellement passer d'un point à un autre.

La nouvelle image que nous venons d'exposer paraît pouvoir être particulièrement utile pour l'interprétation de l'intervention des probabilités en Mécanique ondulatoire dans une théorie du type « double solution ».

(1) *Voir* l'article de M. Renninger, *Z. Physik*, 136, 1953, p. 251.
(2) D. Bohm et J.-P. Vigier, *Phys. Rev.*, 96, 1956, p. 208.
(3) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1078.
(4) J.-P. Terletski, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 771.
(5) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 689.

COSMONAUTIQUE. — *Coût massique de la déviation d'orbite circulaire pour un satellite artificiel.* Note (*) de M. **Maurice Roy.**

1. Il est bien connu que, pour un satellite artificiel, son transfert d'une orbite képlérienne à une autre, coplanaire et de dimension largement différente, *consomme beaucoup moins de masse à éjecter* par le propulseur si ce dernier est « faible », c'est-à-dire à poussée faible et longuement soutenue, que s'il est « fort », c'est-à-dire à poussée forte et brève. Cela tient presque exclusivement au fait que la vitesse effective et moyenne d'éjection, de l'ordre de 40 à 100 km/s, attendue de propulseurs faibles tels que ceux dits électromagnétodynamiques (ioniques, à plasmas, à colloïdes chargés, etc.) est *cinq à trente fois plus grande* que celle, de 3 à 8 km/s, des propulseurs forts (à détente de gaz avec préchauffe chimique, ou nucléaire).

Dans le problème, très différent, d'une simple déviation du plan d'une orbite circulaire, on retrouve une situation comparative analogue, mais avec une importante particularité d'emploi des propulseurs faibles, que la présente Note vise notamment à souligner.

2. Le satellite quasi ponctuel S, de masse $m(t)$, est soumis, hors propulsion, à la seule attraction de la Terre, assimilée à un centre attractif Ω, attraction d'intensité g_0 au rayon terrestre r_0 ($g_0 = 0{,}009\,81$ km/s^2, $r_0 = 6\,370$ km), et Ω étant origine des coordonnées sphériques r, ψ, θ de S en repère pseudo-galiléen.

En projection dans l'orthotrièdre direct $S\rho\sigma\nu$ lié à $S(\vec{\rho}, \vec{\sigma}, \vec{\nu}$, vecteurs-unitaires, $\vec{\rho}$ pour la direction $\overrightarrow{\Omega S}$ et $\vec{\sigma}$ pour la direction de la composante tangentielle sphérique v_σ de la vitesse $\vec{v}$), l'équation du mouvement de S, avec éjection du débit-masse $-\dot{m}$ animé de la vitesse moyenne relative $\vec{w}$, s'écrit

$$(1)\qquad \vec{\rho}\left(\ddot{r}-\frac{v_\sigma^2}{r}\right)+\vec{\sigma}\left(\frac{\dot{r}\,v_\sigma}{r}+\dot{v}_\sigma\right)+\vec{\nu}\,\dot{\beta}\,v_\sigma=-\vec{\rho}g+\frac{\dot{m}}{m}\vec{w},$$

où $\dot{\beta}$ désigne la vitesse angulaire de rotation de $\vec{\sigma}$ autour de $\vec{\rho}$.

En mouvement sphérique ($\ddot{r} = \dot{r} = 0$) et en admettant que v_σ s'identifie constamment à la vitesse $\sqrt{g_0 r_0^2/r}$ de satellisation au rayon r, l'équation (1) se réduit à

$$(2)\qquad w_\rho = w_\sigma = 0;\qquad v_\sigma \equiv v;\qquad w_\nu \equiv w;\qquad \dot{\beta}=\frac{\dot{m}}{m}\,\frac{w}{v}.$$

Prenons pour axe de la précession ψ, et pour origine de la nutation θ de S, la direction $\vec{\nu}_1$ de $\vec{\nu}$ au début de la propulsion. Notons γ l'angle de $\vec{v}$ avec le plan $(\vec{\nu}_1, \vec{\rho})$, angle positif autour de $\vec{\rho}$ et à partir des θ croissants, et posons $\theta \equiv \pi/2 + u$, avec $u_1 = \dot{u}_1 = 0$ au début $t_1 = 0$ de la propulsion. La masse instantanée s'écrit $m = m_1(1 - \mu t)$ avec $\mu \equiv -\dot{m}/m > 0$. Le mouvement (2), qui vérifie alors $\dot{\psi}\cos u = \sqrt{\omega^2 - \dot{u}^2}$ avec $\omega \equiv v/r$,

s'exprime, compte tenu de la relation cinématique $\dot{\beta} = \dot{\gamma} - \dot{\psi}/\sin u$, par

$$\ddot{u} + \operatorname{tg} u\,(\omega^2 - \dot{u}^2) = -\frac{\dot{m}w}{mv}\sqrt{\omega^2 - \dot{u}^2}. \tag{3}$$

Substituant à t le temps réduit $\tau = t/T$ (avec $T \equiv 2\pi/\omega$) et accentuant, au lieu de ponctuer, les dérivées de $u(\tau)$, l'équation (3) prend la forme suivante, avec $\varepsilon \equiv \mu T$:

$$u'' + \operatorname{tg} u\,(4\pi^2 - u'^2) = \frac{\varepsilon w}{(1 - \varepsilon\tau)\,v}\sqrt{4\pi^2 - u'^2}. \tag{4}$$

3. Pour un propulseur nettement faible, c'est-à-dire à *très petite perte relative* ε *de masse par révolution*, la première révolution $(0 \leqq \tau \leqq 1)$ est notamment caractérisée par u, u', u'' simultanément petits comme ε au moins, de sorte que la forme approchée de (4) est

$$u'' + 4\pi^2 u \cong \frac{\varepsilon w}{v}, \tag{5}$$

dont la solution appropriée est $u = (\varepsilon w/2\pi v)\,(1 - \cos 2\pi\tau)$.

Ainsi, malgré la « poussée transversale » $\dot{m}w$ (suivant $\vec{\nu}$), de module constant et très petit par rapport à mg, le mouvement approximatif $u(\tau)$ est périodique, par suite du rappel de S sur le plan équatorial initial que produit la force (fictive) centrifuge autour de $\vec{\nu}_1$. Au second ordre près donc, S revient alors périodiquement tangenter l'orbite primitive, et la déviation du plan orbital reste du second ordre.

Pour obtenir une déviation du premier ordre par tour et à variation monotone, dans les meilleures conditions, il est nécessaire et suffisant, selon la particularité d'emploi annoncée, d'*inverser* $\vec{w}$ *à chaque demi-révolution.*

Supposant alors w constant, on obtient, après n révolutions (n entier ou non), une déviation angulaire Φ du plan orbital exprimable par

$$\Phi \cong n\varepsilon\frac{2w}{\pi v}, \tag{6}$$

au prix d'un rapport m_1/m_2 des masses extrêmes évaluable par

$$\frac{m_1}{m_2} \cong \left[1 - n\varepsilon\left(1 - \frac{n\varepsilon}{2} + \frac{n^2\varepsilon^2}{6}\right)\right]^{-1} \tag{7}$$

l'approximation de (6) et de (7) étant meilleure que 1 $^0/_{00}$ si l'on s'impose à la fois $\varepsilon \leqq 0{,}004$ et $n\varepsilon \leqq 0{,}4$.

En comparaison, la même déviation Φ, obtenue au moyen d'un propulseur fort, quasi instantané et de vitesse d'éjection w', correspond au rapport de masses extrêmes

$$\frac{m'_1}{m'_2} = \exp\left(\frac{2v\sin\frac{\Phi}{2}}{w'}\right). \tag{8}$$

4. Pour fixer les idées par des exemples significatifs, faisons dévier de 45° une orbite circulaire basse (altitude : 318,5 km; $v = 7{,}71$ km/s; $T = 5\,420$ s).

a. Pour un propulseur *fort et quasi instantané*, le rapport m'_1/m'_2 atteint 4,38 si $w' = 4$ km/s (propergols H_2 et O_2), ou 2,09 si $w' = 8$ km/s (réacteur nucléaire à haute température et éjectant de l'hydrogène).

b. Pour un propulseur *ni fort ni faible*, à bons propergols liquides ($w' = 4$) mais à durée assez longue $n = 0,5$, soit une demi-révolution ou 2 710 s, et à rapport $m'_1/m'_2 = 5$, d'où $n\varepsilon = 0,8 > 0,4$ et $\varepsilon = 1,6 \gg 0,004$ excluant les formules approchées (5) à (7), une itération sommaire de (4) donne $\Phi \cong 23^{\circ}$, soit à peu près la moitié de la déviation de 45° envisagée. La comparaison avec *a* met en lumière l'avantage de l'action quasi instantanée pour les w' de l'ordre en question, accessibles aux propulseurs forts.

c. Pour un *propulseur faible* ($\varepsilon = 0,004$) à réactifs fournissant $w = 4$ comme ci-dessus, les formules (6) et (7) nécessitant $n\varepsilon \leqq 0,4$ ne sont valables que pour un rapport $m_1/m_2 = 1,5$, la déviation correspondante n'atteignant que $7^{\circ},52$, de sorte qu'une déviation totale de 45° correspond à $m_1/m_2 = (1,5)^{45/7,52} = 10,55$, valeur encore très supérieure à celle du cas *a* ci-dessus.

d. Passant maintenant à un cas extrême, et actuellement optimiste, de *propulseur ionique* à $w = 100$ km/s, dont le débit-masse ne saurait être que très faible, ce qui fait envisager alors $\varepsilon = 0,001$, la déviation globale $\Phi = 45^{\circ}$ ne nécessiterait, avec $n\varepsilon \leqq 0,4$ autorisant les formules (6) et (7), qu'un rapport $m_1/m_2 = 1,103$, nettement inférieur à ceux du cas *a* avec $w' = 4$ ou 8 km/s. Toutefois, ce résultat très avantageux, surtout par rapport au propulseur fort et chimique ($w' = 4$) est obtenu en 95,6 révolutions, soit en 5,99 jours, au lieu de pouvoir l'être en 2 mn seulement moyennant une accélération transversale de 4,92 g_0, assez modeste pour un satellite artificiel et non habité.

Mais, en conception encore futuriste, le cas *d* devrait se comparer plutôt au propulseur fort et nucléaire ($w' = 8$) du cas *a*. Les rapports m_1/m_2 respectifs, soit 1,103 et 2,09, sont encore d'ordres assez différents quoique nettement rapprochés. Leur comparaison doit être appréciée en tenant compte non seulement de la différence énorme des « temps de manœuvre » correspondants (8 630 et 2 mn), mais aussi de la différence des poids propres des propulseurs comparés, c'est-à-dire des poids totaux des générateurs et convertisseurs d'énergie, réservoirs, éjecteurs ou tuyères, et tous auxiliaires et accessoires variés que comportent ces propulseurs, eux-mêmes fort complexes et fort différents mais, l'un et l'autre, encore assez éloignés du stade opérationnel.

5. De ce qui précède, il est aisé de conclure à l'avantage que présente une station de lancement assez proche de l'Équateur pour lancer des satellites artificiels quasi équatoriaux, sur l'intérêt scientifique desquels j'ai déjà attiré naguère [1] l'attention.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

[1] *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1424.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes d'existence locale des représentations quasi conformes différentiables à n dimensions.* Note (*) de M. **Petru Caraman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans la présente Note, nous établissons l'existence locale des représentations quasi conformes différentiables à un seul ensemble de caractéristiques et à deux ensembles de caractéristiques.

Nous rappelons tout d'abord ([1]) qu'une représentation quasi conforme à deux ensembles de caractéristiques (C), $(\bar{C})$ du domaine $D \subset E_n$(E_n l'espace euclidien à n dimensions) — où (C), $(\bar{C})$ représentent une distribution continue dans D — est une représentation univalente et continue dans D, qui pour tout point $t_0 \in D$, transforme l'ellipsoïde $E_h[(C), t_0]$ en un ellipsoïde infinitésimal à $n-1$ dimensions, de centre $T_0 = f(t_0)$ et de caractéristiques $(\bar{C})$.

Dans le cas des représentations quasi conformes à deux ensembles de caractéristiques différentiables, les caractéristiques

$$(C)\quad \alpha_{ij}(t),\qquad (\bar{C})\quad \bar{\alpha}_{ij}(t)\qquad (i, j = 1, \ldots, n)$$

vérifient, en vertu de la définition, la relation

$$\bar{\alpha}_{ij}\, d\bar{x}^i\, d\bar{x}^j = J(t)\, \alpha_{ij}\, dx^i\, dx^j, \tag{1}$$

lorsque le jacobien $J(t) \neq 0$.

Relativement à cette classe de représentations quasi conformes nous avons le théorème suivant d'existence locale :

Théorème 1. — *Supposons donnée une distribution continue des caractéristiques* (C), $(\bar{C})$ *dans le voisinage* V_0 *d'un point* t_0. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une représentation quasi conforme différentiable, dont les deux ensembles de caractéristiques soient justement* (C), $(\bar{C})$ *et le jacobien* $J(t) \neq 0$, *définie dans un voisinage* U_0 *de* t_0 ($U_0 \subset V_0$), *est que les espaces riemanniens correspondants, définis par les éléments linéaires :*

$$ds^2 = \alpha_{ij}\, dx^i\, dx^j \tag{2}$$

et

$$d\bar{s}^2 = \bar{\alpha}_{ij}\, d\bar{x}^i\, d\bar{x}_j, \tag{3}$$

se représentent conformément l'un sur l'autre, c'est-à-dire que nous ayons :

$$d\bar{s}^2 = e^{2\sigma}\, ds^2, \tag{4}$$

ce qui revient à la condition :

$$\bar{R}_{hk.ij} = e^{2\sigma} \{ R_{hk,ij} + g_{ij} S_{ki} + g_{ki} S_{ij} - g_{ki} S_{hj} - g_{hi} S_{kj} - g_{kj} S_{hi} \},$$

où

$$S_{jk} = \nabla_j \sigma_k - \sigma_i \sigma_k + \frac{1}{2} g_{ik} \Delta_1, \qquad \nabla_k \sigma_i = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^k \partial x^i} - \Gamma^{\alpha}_{ki} \sigma_\alpha, \qquad \sigma_k = \nabla_k \sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x^k},$$

et Γ^{α}_{ki} *sont les symboles de Cristoffel de la première espèce. Le degré d'arbitraire de ces représentations quasi conformes est le même que celui des représentations conformes des espaces riemanniens ayant les métriques données par les relations* (2) *et* (3).

En effet, la relation (1) caractérise les représentations quasi conformes différentiables ayant les caractéristiques (C), $(\bar{C})$ et le jacobien $J(t) \neq 0$ et qui transforment le voisinage euclidien U_0 dans l'espace euclidien. Mais la même relation (1), que nous pouvons écrire sous la forme (4), caractérise aussi les représentations conformes du voisinage U_0 doté par la métrique riemannienne définie par la relation (2) dans un espace riemannien dont la métrique est définie par la relation (3). De sorte que l'existence des unes implique l'existence des autres et réciproquement. La seconde partie du théorème est une conséquence d'un théorème relativement à la représentation conforme des espaces riemanniens [Rashewski ([2]), p. 547].

Du fait que les représentations quasi conformes à un seul ensemble de caractéristiques ne sont que des représentations quasi conformes à deux ensembles de caractéristiques dont les ellipsoïdes infinitésimaux transformés se réduisent à des sphères infinitésimales, nous obtenons, comme une conséquence du théorème précédent, le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Étant donnée une distribution continue des caractéristiques* (C) *dans un voisinage* U_0 *d'un point* t_0, *la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une représentation quasi conforme différentiable ayant les caractéristiques* (C) *et le jacobien* $J(t) \neq 0$ *dans un voisinage suffisamment petit* V_0 *de* t_0 $(V_0 \subset U_0)$ *est que l'espace riemannien à n dimensions* $(n > 3)$ *défini par l'élément linéaire* (2) *ait la courbure conforme nulle au moins dans un voisinage* W_0 *du point* t_0 $(W_0 \supset V_0)$. *Dans le cas* $n = 3$, *il faut ajouter la condition suplémentaire*

$$\nabla_i R_{jh} - \nabla_j R_{ih} = \frac{1}{4} (\alpha_{ih} \nabla_j R - \alpha_{jh} \nabla_i R) \qquad (i, j = 1, 2, 3),$$

où R_{ij} *est le tenseur de Ricci et* R *est la courbure de l'espace riemannien considéré. Le degré d'arbitraire de ces représentations quasi conformes est le même que celui des représentations conformes de l'espace riemannien défini par la relation* (2) *dans l'espace euclidien.*

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) P. CARAMAN, *Rev. Math. Pures et Appl.*, 6, n° 2, 1961, p. 311-356.

([2]) P. K. RASHEWSKI, *Riemannsche Geometrie und Tensoranalysis*, Berlin, 1959.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Frontière associée à un espace vectoriel de fonctions continues à valeurs vectorielles.* Note de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Grâce à une extension du cadre classique, on simplifie l'étude de la frontière fine associée à un espace vectoriel ou à une algèbre de fonctions continues, et l'on obtient des énoncés plus généraux.

De nombreux résultats concernant les frontières associées à un espace vectoriel ou à une algèbre de fonctions continues à valeurs complexes sur un espace compact ont été obtenus ces dernières années par R. Arens, H. Bauer, E. Bishop, K. de Leeuw, D. P. Milman, I. M. Singer.

On obtient un exposé plus simple et plus général, en utilisant des fonctions à valeurs dans un e. l. c. sur R (espace vectoriel localement convexe séparé), et le plus possible, les propriétés des convexes compacts.

Définitions et notations. — On se propose l'étude des structures définies par un triplet (X, E, B), où X est un espace topologique compact, E un e. l. c. sur R, et B un sous-espace vectoriel de $\mathcal{C}$ (X, E) qui sépare X.

On appelle isomorphisme de (X_1, E, B_1) sur (X_2, E, B_2) toute bijection continue φ de X_1 sur X_2 telle que $B_1 = B_2 \circ \varphi$.

Pour tous μ, $\nu \in \mathcal{M}^+(X)$, on dit que $\mu \sim \nu$ si $\mu(f) = \nu(f)$ pour toute $f \in B$, en ce sens que $\mu(l \circ f) = \nu(l \circ f)$ pour toute $l \in E'$.

Définition 1. — *On appelle* frontière fine *d'une structure* (X, E, B) *l'ensemble* $\mathcal{E}$(B) *des* $x \in X$ *tels que* ε_x *soit la seule* $\mu \in \mathcal{M}^1(X)$ *vérifiant* $\mu \sim \varepsilon_x$.

Plus brièvement, pour tout compact X d'un e. l. c. F, on note $\mathcal{E}$(X) la frontière fine de (X, R, F'_X), où F'_X est l'espace des restrictions à X des éléments de F'; c'est aussi l'ensemble des points extrémaux de l'enveloppe convexe fermée c(X) de X lorsque celle-ci est compacte.

Proposition 2. — *Pour toute structure* (X, E, B) *et tout e. l. c.* F *de dimension* $\neq 0$, *on a* $\mathcal{E}(B) = \mathcal{E}(L(E, F) \circ B)$.

En particulier, $\mathcal{E}(B) = \mathcal{E}(E' \circ B)$; ce cas particulier est rendu précieux par la remarque suivante :

Remarque 3. — Si φ est un isomorphisme de (X_1, E, B_1) sur (X_2, E, B_2), on a $\varphi(\mathcal{E}(B_1)) = \mathcal{E}(B_2)$.

Par exemple, pour tout (X, R, B), si φ désigne l'injection canonique de X dans R^B définie par $x \to$ (le point de coordonnées $f(x)$) (où $f \in B$), φ est un isomorphisme de (X, R, B) sur (φ(X), R, $E'_{\varphi(X)}$).

L'existence de cet isomorphisme permet de déduire les propriétés de (X, R, B) de celles des convexes compacts.

Il devient, par exemple, immédiat que toute $f \in B$ atteint sa borne supérieure sur $\mathcal{E}$(B), que $\overline{\mathcal{E}(B)}$ est la frontière de Šilov associée à B (utiliser le fait que tout point extrémal d'un convexe compact est extrémal

fort). De même, la théorie des représentations intégrales et des mesures maximales dans les convexes compacts se transpose aux (X, R, B).

COROLLAIRE 4 (de la proposition 2). — *Pour tout* (X, E, B) *tel que* X *soit métrisable,* $\mathcal{E}(B)$ *est un* G_δ.

DÉFINITION 5. — *On dit qu'un fermé* Y *de* X *est* stable *pour* (X, E, B) *si pour tous* $y \in Y$ *et* $\mu \in \mathcal{M}^1(X)$, *la relation* $(\mu \sim \varepsilon_y)$ *entraîne* (μ *portée par* Y).

Il est immédiat qu'alors $\mathcal{E}(B_Y) = Y \cap \mathcal{E}(B)$; donc $\mathcal{E}(B)$ rencontre tout fermé stable non vide de X. Toute intersection et toute réunion finie de fermés stables est un fermé stable.

PROPOSITION 6. — *Soient* (X_1, E, B_1) *et* (X_2, E, B_2) *deux triplets, et* φ *une application continue de* X_1 *dans* X_2 *telle que* $B_2 \circ \varphi \subset B_1$. *Alors pour tout fermé stable* $Y_2 \subset X_2$, $\varphi^{-1}(Y_2)$ *est un fermé stable de* X_1.

En particulier, si φ est une surjection, $\mathcal{E}(B_2) \subset \varphi(\mathcal{E}(B_1))$.

DÉFINITION 7. — *On dit qu'une fonction f numérique s. c. s. sur* X *est convexe relativement à* (X, E, B) *si,* $\forall\, x \in X$, $\forall\, \mu \sim \varepsilon_x$, $f(x) \leq \mu(f)$.

C'est le cas pour toute $f \in \mathcal{C}(X, R)$ qui soit enveloppe supérieure d'éléments de $E' \circ B$.

PROPOSITION 8. — *Toute fonction numérique s. c. s. f sur* X, *convexe relativement à* (X, E, B) *atteint sa borne supérieure m sur* $\mathcal{E}(B)$.

En effet, le fermé $f^{-1}(m)$ de X est stable et non vide, donc rencontre $\mathcal{E}(B)$.

COROLLAIRE 9. — *Pour toute fonction numérique convexe continue p sur* E, *et pour toute* $f \in B$, $p(f)$ *atteint sa borne supérieure sur* $\mathcal{E}(B)$.

Pratiquement on utilise ce résultat lorsque p est une norme sur E.

DÉFINITION 10. — *Soit p une fonction sous-linéaire continue sur un e. l. c.* E. *On dit qu'elle est* arrondie *si pour tout convexe compact* $K \subset E$ *ne contenant pas* O, *il existe* $a \in E$ *tel que*

$$(\text{sup. de } p \text{ sur } (K + a)) < p(a).$$

Ces fonctions p sont toujours > 0 hors de O (donc E est normable) et si E est de dimension finie, elles ne sont autres que les normes (dissymétriques) sur E, différentiables hors de O.

PROPOSITION 11. — *Soit p une fonction sous-linéaire continue arrondie sur* E, *et supposons que* B *contienne les constantes (éléments de* E) :

1° *Alors tout* $x \in \mathcal{E}(B)$ *a dans* X *une base de voisinages de la forme* $\{ y : p(f(y)) > k \}$, *où* $f \in B$ *et* $k \in R$.

2° *De plus,* $\overline{\mathcal{E}(B)}$ *est frontière de Šilov pour la famille* $\{ p(f) \}_{f \in B}$.

PROPOSITION 12 [1]. — *Supposons* $E = R$; *et soit* $x \in X$; *les énoncés suivants sont équivalents :*

a. $x \in \mathcal{E}(B)$;

b. $\forall \varepsilon$, $\forall \omega$ *ouvert de* X *contenant* x, $\exists f \in B$ *tel que*

$$M - f(x) < \varepsilon(f(x) - N),$$

où M (*resp.* N) = (sup. f *sur* X) (*resp. sur* $(X \dot{-} \omega)$);

c. Même énoncé que b, mais en remplaçant $(\forall \varepsilon > 0)$ *par* $(\exists \varepsilon > 0)$.

On montre que $a \Rightarrow b \Rightarrow c \Rightarrow a$ en se ramenant, grâce à l'injection canonique de X dans R^B, au cas où X est un convexe compact d'un e. l. c. F, et B l'ensemble F'_X.

PROPOSITION 13. — *Supposons maintenant* E *quelconque; soit* $x \in X$, *et soit p une fonction sous-linéaire continue sur* E. *Considérons les énoncés suivants :*

a'. $x \in \mathcal{E}(B)$;

b'. $\forall \varepsilon > 0$, $\forall \omega$ *ouvert de* X *contenant x*, $\exists f \in B$ *tel que*

$$M - p(f(x)) < \varepsilon(p(f(x)) - N),$$

où M (*resp.* N) = (sup. *p* (*f*) *sur* X) (*resp. sur* $(X \dot{-} \omega)$);

c'. Même énoncé que b', mais en remplaçant $(\forall \varepsilon > 0)$ *par* $(\exists \varepsilon > 0)$.

Alors $c' \Rightarrow a'$; *et si de plus p est arrondi et si* B *contient les constantes, les trois énoncés sont équivalents.*

Remarque 14. — L'hypothèse que B contient les constantes est essentielle pour les propositions 11 et 13 : Par exemple, si $X \subset C$ et si $B = \{$similitudes $z \to \alpha z$ de $C\}$, l'ensemble $\overline{\mathcal{E}(B)}$ n'est pas en général frontière de Šilov pour la famille $\{z \to |\alpha z|\}$.

Nous allons maintenant énoncer un lemme utile dans l'étude des algèbres :

Soit T un espace topologique; $a \in T$; E un espace de Banach; $b \in E$ avec $b \neq 0$; et soit B un cône convexe fermé (pour la topologie de la convergence uniforme) d'applications de T dans E, continues en *a*.

LEMME 15. — *Hypothèse :* $\exists h, k$ *avec* $0 < h < 1 < k$, $\forall \omega$ *ouvert de* T *contenant a*, $\exists f \in B$ *tel que :*

$$\|f\| \leq k \|b\|; \qquad f(a) = b; \qquad \|f(x)\| \leq h \|b\|$$

pour tout $x \notin \omega$.

Conclusion. — Pour toute suite (ω_n) *d'ouverts de* T *contenant a*, $\exists f \in B$ *tel que*

$$f(a) = b \quad \text{et} \quad \|f(x)\| \leq \|b\| \ \textit{partout},$$

l'inégalité étant stricte hors de $\bigcap \omega_n$.

PROPOSITION 16. — *On suppose ici que* E *est une algèbre de Banach sur* R, *de norme arrondie et telle que, pour tout* $a \in E$ *et tout entier n*, $\|a^n\| = \|a\|^n$; *on suppose aussi que* B *est une algèbre de Banach contenant les constantes.*

Alors si tout point de X *est un* G_δ, *pour tout* $x \in \mathcal{E}(B)$ *il existe* $f \in B$ *telle que* $\|f(y)\| < \|f(x)\|$ *pour tout* $y \neq x$; *en particulier*, $\mathcal{E}(B)$ *est une frontière minimale.*

(1) L'équivalence $a \Leftrightarrow b$ a été énoncée indépendamment par P. Cartier au Séminaire d'Analyse de Strasbourg, 1962, sous une forme un peu différente.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Fonctions et champs de vecteurs presque complexes sur une variété presque complexe.* Note (*) de M. **Boubakar Ba**, transmise par M. Henri Villat.

On démontre une propriété universelle des variétés presque complexes C^∞ localement homogènes et l'on étudie une certaine corrélation entre champs holomorphes et fonctions presque complexes.

1. Fonctions presque complexes.

Définitions. — Une application différentiable f d'une variété presque complexe V, de tenseur de structure J sur une variété presque complexe V′ de tenseur de structure J′ est dite presque complexe si l'on a $d_x f \circ J_x = J'_x \circ d_x f$, $\forall x \in V$. $\mathcal{F}(V, V')$ est le faisceau des germes d'applications presque complexes d'un ouvert de V dans un ouvert de V′. Une transformation presque complexe de V est un difféomorphisme de V tel que $f : V \to V$ soit une application presque complexe. Aut (V) est le groupe des transformations presque complexes de V.

Une fonction presque complexe sur V est une application presque complexe $f : V \to C$ (corps des nombres complexes), c'est-à-dire encore une fonction vérifiant $d_x f(J_x t) = i d_x f(t)$ $(\forall t \in T_x)$.

Une variété presque complexe V sera dite homogène si Aut (V) opère transitivement sur V, localement homogène si tout point possède un voisinage homogène (pour sa structure induite). Pour toute variété presque complexe V, notons PA (V) le pseudo-groupe des homéomorphismes différentiables et presque complexes d'un ouvert de V sur un ouvert de V.

Théorème I. — *Soit* V *une variété presque complexe telle que* PA (V) *soit transitif. Il existe une variété analytique complexe (éventuellement réduite à un point)* $\tilde{V}$ *et une projection presque complexe* $g : V \to \tilde{V}$, *telles que pour tout germe d'application presque complexe* $f \in \mathcal{F}(V, C^r)$, *il existe un germe d'application analytique complexe* $\tilde{f} \in \mathcal{F}(\tilde{V}, C^r)$ *vérifiant* $f = \tilde{f} \circ g$. $\tilde{V}$ *est unique à un isomorphisme analytique complexe près.*

Pour tout ouvert U de V, soit $p(U)$ le maximum des rangs des jacobiens des applications presque complexes de U dans C^r $(r \geq \dim V)$ et $p(x)$ le maximum des $p(U)$ lorsque U parcourt l'ensemble des voisinages de x. Si PA (V) opère transitivement sur V, $p(x)$ est constant car si φ est un difféomorphisme de U dans U′ où U′ est un ouvert de V, tout élément $f \in \mathcal{F}(U, C^r)$ de rang q se transforme par φ en un élément de $\mathcal{F}(U', C^r)$ de même rang. Soit $p = p(x)$ cette constante et soit $\{U_\alpha\}$ un recouvrement ouvert de V tel que sur chaque U_α est défini $\varphi_\alpha : U \to C^r$ avec rang $(d\varphi_\alpha) = p$. Dans l'espace $\mathcal{V}$, somme topologique des $\varphi_\alpha(U_\alpha)$, on définit la relation d'équivalence suivante : $x \sim y$ si $\exists t \in V$ avec $\varphi_\alpha(t) = x$ et $\varphi_\alpha(t) = y$ relation d'équivalence fermée, notée R. $\tilde{V} = \mathcal{V}/R$ peut être munie d'une structure naturelle de variété analytique complexe en remar-

quant que si $U_\alpha \cap U_\beta \neq \emptyset$, il existe $\varphi_{\alpha\beta}$ complexe : $\varphi_\alpha(U_\alpha \cap U_\beta) \to \varphi_\beta(U_\alpha \cap U_\beta)$ telle que $\varphi_\beta = \varphi_{\alpha\beta} \circ \varphi_\alpha$ dans $U_\alpha \cap U_\beta$.

Enfin on définit $g : V \to \tilde{V}$ par $g \mid u_\alpha = \pi \circ \varphi_\alpha$ avec $\pi : \mathcal{V} \to \tilde{V}$; cette définition est « compatible avec les changements de carte U_α ».

Remarques. — Si $p = 0$ comme dans le cas de S^6 muni de sa structure presque complexe des octaves de Cayley, $\tilde{V} = \{0\}$. Si $p = n$, $V = \tilde{V}$ et la structure presque complexe est intégrable. Dans le cas $0 < p < n$, le théorème ramène l'étude des fonctions presque complexes à celle des *fonctions* holomorphes sur une variété analytique complexe. Notamment si une variété presque complexe V est telle que PA (V), soit transitive, et si V est compact, toute fonction presque complexe définie sur V est constante (car $\tilde{V}$ est aussi compacte).

Le théorème précédent est encore vrai pour les variétés presque complexes connexes localement homogènes car $p(x)$ est constant sur de telles variétés.

Proposition 1. — *Soit* Γ *une catégorie d'espaces topologiques et de morphismes telle que si* $V \in \Gamma$, *tout ouvert* O *de* V *appartient à* Γ *ainsi que l'injection* $O \xrightarrow{i} V$. *Soit* PA (V) *le pseudo-groupe des isomorphismes (au sens de* Γ*) d'un ouvert (variable et quelconque) de* V *dans un ouvert de* V. *Si* V *est localement homogène et connexe (c'est-à-dire que tout point* $x \in V$ *possède un voisinage* O *pour lequel le groupe des isomorphismes de* O *est transitif) alors* PA (V) *opère transitivement sur* V. Démonstration facile.

II. Champs de vecteurs holomorphes.

Définitions. — Un champ de vecteur X est dit *presque complexe* si le groupe (local) à un paramètre qu'il engendre est un groupe de transformations presque complexe.

Un champ de vecteur X est dit *holomorphe* si X et JX sont presque complexes. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que X soit presque complexe et qu'on ait

$$T(X, Y) = 0 \quad \text{avec} \quad T(X, Y) = [JX, JY] - [X, Y] - J[JX, Y] - J[X, JY].$$

Proposition 2. — *L'algèbre de Lie des champs de vecteurs holomorphes est un idéal de l'algèbre de Lie des champs de vecteurs presque complexes.*

Si Z est un champ de vecteur presque complexe on a

$$[Z, T(X, Y)] = T([Z, X], Y) + T(X, [Z, Y]).$$

Si X est holomorphe, [Z, X] est holomorphe.

Si $V_1 \times V_2 = V$ est un produit de variétés presque complexes dont la structure est produit de celles de V_1 et V_2, on a des injections évidentes $C(V_i) \to C(V)$ en notant C (V) le module des champs de vecteurs sur V.

Les champs de vecteurs presque complexes sur V_i sont transformés en champs de vecteurs presque complexes sur V. Si V_1 est analytique complexe, l'injection $C(V_1) \to C(V)$ détermine des champs holomorphes.

Théorème II. — *Soit* V *une variété presque complexe compacte avec* PA (V) *transitive (ou une variété presque complexe localement homogène connexe*

compacte). Tout germe d'application presque complexe de V *dans* C^r *de rang maximal p détermine* 2*p germes de champs de vecteurs holomorphes.*

La fibration de V, définie par $g : V \to \tilde{V}$ est alors localement triviale et si $\varphi = U \to C^r$ est le germe considéré, en diminuant au besoin U, on a $U = g(U) \times W$ où W est une variété quasi complexe sans fonction presque complexe. Si $\tilde{\varphi}^1, \ldots, \tilde{\varphi}^p$ désignent les coordonnées (complexes) de $\tilde{\varphi}$ sur $g(U)$, les champs de vecteurs réels $1/2\left[(\partial/\partial\tilde{\varphi}_k) + (\bar{\partial}/\partial\tilde{\varphi}_k)\right]$ et $1/2i\left[(\partial/\partial\tilde{\varphi}_k) - (\bar{\partial}/\partial\tilde{\varphi}_k)\right]$ (pour $k = 1, \ldots, p$) sont holomorphes sur $g(U)$ et déterminent des champs holomorphes sur U.

Théorème III. — *Soit* V *une variété satisfaisant la condition suivante :* (R) *Tout point de* V *possède un voisinage* U *tel que l'algèbre de Lie des champs de vecteurs presque complexes définis sur* U *est transitive et réductive ; alors* 2*p germes de champs de vecteurs holomorphes quelconques indépendants détermine un germe d'application presque complexe de rang p.*

En effet, on voit facilement que $U = U_1 \times U_2$ où U_1 est la variété intégrale de l'idéal H des champs de vecteurs holomorphes (passant par un point quelconque de U) et U_2 la variété intégrale des champs de vecteurs de l'idéal supplémentaire de H (réductivité). Les variétés satisfaisant (R) sont localement homogènes.

Corollaire. — *Sur une variété presque complexe satisfaisant* (R) *il y a isomorphisme entre le faisceau des germes de champs holomorphes et le faisceau des germes de différentielle de fonctions presque complexes.*

Définition. — Étant donnée une variété presque complexe dont le pseudogroupe PA (V) est transitif, appelons groupe d'isotropie linéaire en un point x_0 les différentielles des éléments de PA (V) qui conservent x_0 et dont la source et le but sont des voisinages de x_0.

Théorème IV. — *Soit* V *une variété presque complexe vérifiant :*

(I) PA (V) *est transitif;*

(II) *Le groupe d'isotropie linéaire en un point* x_0 *est irréductible.*

Alors les conditions suivantes sont équivalentes :

(1) V *est une variété analytique complexe;*

(2) $\exists$ *un germe de champ de vecteur holomorphe* (*au moins*);

(3) $\exists$ *un germe de fonction presque complexe non constante* (*au moins*).

Montrons par exemple que (2) $\Rightarrow$ (1). Si X est un germe de champ de vecteur holomorphe (qu'on peut supposer défini au voisinage de x_0) $df(X)$ est aussi un germe de champ holomorphe en x_0 pourvu que $d_{x_0}f$ soit un élément du groupe d'isotropie linéaire et $f \in PA(V)$. L'espace vectoriel engendré par les $d_{x_0}f(X_0)$ est invariant par ce groupe donc égal à T_{x_0}. Il existe donc au voisinage de x_0 au moins dim (V) champs de vecteurs holomorphes linéairement indépendants, ce qui assure *l'intégrabilité* de la structure en tenant compte de la transitivité de PA (V).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structures presque cocomplexes.*
Note (*) de M. **Jean Bouzon**, transmise par M. Henri Villat.

Définition et étude, sur des variétés de dimension impaire, de structures analogues aux structures presque complexes.

1. Préliminaires. — Lemme 1. — *S'il existe sur une variété V_m de classe C^∞, un champ C^∞ de p-plans tangents P_x, il existe aussi sur V_m un champ C^∞ de $(m-p)$-plans tangents Q_x transversal au premier, c'est-à-dire tel qu'en tout $x \in V_m$, $P_x \cap Q_x = 0$.*

En effet V_m peut toujours être munie d'une structure riemannienne C^∞; il suffit alors de prendre pour Q_x l'élément-plan orthogonal à P_x.

Lemme 2. — *Étant donné sur V_m plusieurs champs transversaux deux à deux d'éléments-plans, il y a au moins une métrique riemannienne qui les rend orthogonaux deux à deux.*

D'après le lemme 1 on peut toujours se ramener au cas où la somme des dimensions de ces éléments est égale à m. Prenons par exemple trois champs P, Q, R de dimensions respectives p, q, r avec $p+q+r=m$. Une métrique riemannienne quelconque ψ sur V_m induit intrinsèquement sur P_x, Q_x, R_x des formes quadratiques définies positives ψ_P, ψ_Q, ψ_R qui dépendent C^∞ de x. Leur somme $\Phi = \psi_P + \psi_Q + \psi_R$ est donc sur l'espace tangent T_x une forme quadratique intrinsèque définie positive, pour laquelle P_x, Q_x, R_x sont orthogonaux deux à deux.

2. Structure « presque cohermitienne ». — Rappelons qu'une structure presque cosymplectique sur une variété V_{2n+1} est définie par une 1-forme ω et une 2-forme F telles que $\omega \wedge F^n$ soit partout non-nulle. Le produit intérieur par $X \in T_x$ étant représenté par $i(X)$, les équations $i(X)\,\omega = 0$ et $i(X)\,F = 0$ définissent respectivement un champ d'hyperplans Π_x appelés horizontaux et un champ de droites D_x que nous appellerons verticales.

Nous ferons dans toute la suite les conventions suivantes :

$$\alpha, \beta, \gamma, \lambda, \mu, \ldots = 1, 2, \ldots, n; \qquad i, j, k, l, \ldots = 1, 2, \ldots, 2n;$$
$$A, B, D, L, M, \ldots = 0, 1, 2, \ldots, 2n; \qquad \alpha^* = \alpha + n.$$

V_{2n+1} peut être recouverte par des ouverts U sur chacun desquels existent $2n$ 1-formes ω^i linéairement indépendantes telles que $F = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \omega^\alpha \wedge \omega^{\alpha^*}$. Posons $\omega = \omega^0$.

D'après le lemme 2, il existe une métrique riemannienne qui rend orthogonaux les champs Π et D, c'est-à-dire qu'elle s'exprime dans chaque U par $ds^2 = (\omega^0)^2 + h_{ij}\,\omega^i \omega^j$, après division par h_{00}. On peut par la méthode de Lichnerowicz [(1), § 96] en déduire une autre métrique riemannienne

$\Phi = (\omega^0)^2 + g_{ij}\omega^i\omega^j = g_{AB}\omega^A\omega^B$ qui induise dans chaque hyperplan horizontal une métrique échangeable avec la 2-forme induite par F.

Dans ces conditions F et Φ déterminent sur chaque Π_x une structure vectorielle hermitienne dont l'opérateur de structure-complexe $\mathcal{J}_\Pi$ est défini par $\mathcal{J}_i^k = F_{ij}g^{jk}$. Prolongeons $\mathcal{J}_\Pi$ à T_x en posant sur chaque U $\mathcal{J}_0^A = \mathcal{J}_A^0 = 0$. On vérifie que $\mathcal{J}_A^D = F_{AB}g^{BD}$. Cet opérateur $\mathcal{J}$ annule les vecteurs verticaux, laisse invariants les hyperplans horizontaux et induit sur eux un opérateur de carré -1.

La structure ainsi définie sur V_{2n+1} par ω, F et Φ sera appelée « presque cohermitienne ». On est aussi conduit à formuler la définition qui suit.

3. Structure « presque cocomplexe ». — C'est une structure définie sur une variété V_{2n+1} de classe C^∞ par la donnée, supposée possible, d'un champ C^∞ d'opérateurs linéaires $\mathcal{J}$ appliquant chaque espace tangent T_x sur un sous-espace Π_x à $2n$ dimensions et induisant sur celui-ci un opérateur de carré -1. On suppose en outre que le champ des Π_x peut être défini par une équation $i(X)\omega = 0$ où ω est une 1-forme globale C^∞.

L'équation $\mathcal{J}(X) = 0$ définit sur V_{2n+1} un champ C^∞ de droites D_x tel qu'en tout x, $D_x \cap \Pi_x = 0$.

L'opérateur $\mathcal{J}$ se prolonge linéairement au complexifié T_x^c de T_x et admet comme valeurs caractéristiques 0, $+i$, $-i$. Les vecteurs caractéristiques correspondants forment respectivement la droite D_x^c complexifiée de D_x et des sous-espaces conjugués S_x^c et $\bar{S}_x^c$ de dimension n, tels que $S_x^c \cap \bar{S}_x^c = S_x^c \cap D_x^c = 0$.

Inversement la connaissance des champs D et S^c détermine $\mathcal{J}$ sur T_x^c par

$$\mathcal{J}(X) = 0 \quad \text{pour } X \in D_x^c, \qquad \mathcal{J}(X) = iX \quad \text{pour } X \in S_x^c, \qquad \mathcal{J}(X) = -iX \quad \text{pour } X \in \bar{S}_x^c.$$

La structure peut donc être définie au moyen d'une 1-forme globale réelle ω et d'un recouvrement de V_{2n+1} par des ouverts U, V, ... sur chacun desquels on se donne n 1-formes complexes θ^α, telles que ω et les θ^α soient linéairement indépendantes et ne s'annulent simultanément pour aucun vecteur réel non-nul, et vérifiant dans $U \cap V$:

$$\theta^\alpha = A_{\beta'}^\alpha \theta^{\beta'}, \qquad \text{où} \quad (A_{\beta'}^\alpha) = A \in GL(n, C).$$

Posons de plus $\theta^0 = f_U(x)\,\omega$, $f_U(x)$ étant une fonction réelle C^∞ positive sur U. On passe d'un système local $\overset{c}{\theta}{}^U = (\theta^0, \theta^\alpha)$ à un autre par une matrice $\overset{c}{A}{}_V^U$ du type

$$\overset{c}{A}{}_V^U = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \qquad (a \text{ réel} > 0).$$

Les notations (ε_A) et (θ^A) désigneront dorénavant tout repère et son dual, tels que

$$\varepsilon_0 \in D_x, \qquad \varepsilon_\alpha \in S_x^c, \qquad \varepsilon_{\alpha^*} = \bar{\varepsilon}_\alpha, \qquad \omega(\varepsilon_0) > 0.$$

Ils seront dits adaptés à la structure.

4. ESPACES FIBRÉS ATTACHÉS A CETTE STRUCTURE. — Les changements de repères adaptés s'effectuent selon les relations

$$\begin{cases} \varepsilon_{0'} = \varepsilon_0 a \\ \varepsilon_{\beta'} = \varepsilon_\alpha A^\alpha_{\beta'} \\ \varepsilon_{\beta^{\star\prime}} = \varepsilon_{\alpha^\star} \overline{A}^\alpha_{\beta'} \end{cases} \qquad \begin{cases} \theta^0 = a\theta^{0'} \\ \theta^\alpha = A^\alpha_{\beta'}\theta^{\beta'} \\ \theta^{\alpha^\star} = \overline{A}^\alpha_{\beta'}\theta^{\beta^{\star\prime}} \end{cases} \qquad \overset{b}{A}{}^{U}_{V} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & \overline{A} \end{pmatrix}.$$

Posons $A = B + iC$, où B et C sont des matrices réelles. Pour les repères (e_A) et corepères (ω^A) réels associés à (ε_A) et (θ^A) par $\theta^0 = \omega^0$ et $\sqrt{2}\,\theta^\alpha = \omega^\alpha + i\omega^{\alpha^\star}$, les formules de changement s'écrivent

$$\begin{cases} e_{0'} = e_0 a \\ e_{\beta'} = e_\alpha B^\alpha_{\beta'} + e_{\alpha^\star} C^\alpha_{\beta'} \\ e_{\beta^{\star\prime}} = -e_\alpha C^\alpha_{\beta'} + e_{\alpha^\star} B^\alpha_{\beta'} \end{cases} \qquad \begin{cases} \omega^0 = a\,\omega^{0'} \\ \omega^\alpha = B^\alpha_{\beta'}\omega^{\beta'} - C^\alpha_{\beta'}\omega^{\beta^{\star\prime}} \\ \omega^{\alpha^\star} = C^\alpha_{\beta'}\omega^{\beta'} + B^\alpha_{\beta'}\omega^{\beta^{\star\prime}} \end{cases} \qquad \overset{a}{A}{}^{U}_{V} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & B & C \\ 0 & -C & B \end{pmatrix}.$$

Soient respectivement $E^a(V_{2n+1})$, $E^b(V_{2n+1})$, $E^c(V_{2n+1})$ les ensembles formés par tous les repères réels (e_A), repères complexes (ε_A) et sous-repères complexes $(\varepsilon_0, \varepsilon_\alpha)$, adaptés à la structure et ayant leurs origines en tous points de V_{2n+1}. Ils admettent chacun une structure d'espace fibré principal de classe C^∞, ayant pour base V_{2n+1} et pour groupes structuraux les groupes G_a, G_b, G_c, isomorphes à $R^+ \times GL(n, C)$, formés par les matrices des types respectifs $\overset{a}{A}{}^{U}_{V}$, $\overset{b}{A}{}^{U}_{V}$, $\overset{c}{A}{}^{U}_{V}$.

5. STRUCTURES PRESQUE COHERMITIENNES SUBORDONNÉES A UNE STRUCTURE PRESQUE COCOMPLEXE. — Étant donné une variété presque cocomplexe V_{2n+1} il existe d'après le lemme 2 au moins une métrique riemannienne rendant orthogonaux les champs D et H, c'est-à-dire avec les notations précédentes et en prenant $\omega^0 = \omega$, $ds^2 = (\omega^0)^2 + h_{ij}\,\omega^i\omega^j$.

On peut en déduire une autre métrique riemannienne $\Phi = (\omega^0)^2 + g_{ij}\omega^i\omega^j$ qui induise sur chaque H_x un produit scalaire invariant par $\mathcal{J}$, en prenant par exemple $g_{ij} = 1/2\,(h_{ij} + \mathcal{J}^k_i \mathcal{J}^l_j h_{kl})$.

Dans ces conditions $\mathcal{J}$ et Φ déterminent sur chaque espace vectoriel H_x une structure hermitienne dont la 2-forme fondamentale F est donnée par $F_{ij} = \mathcal{J}^k_i g_{kj}$. Prolongeons F à T_x en posant $F_{0A} = F_{A0} = 0$. On définit ainsi sur V_{2n+1} une 2-forme $F = (1/2)\,F_{ij}\omega^i \wedge \omega^j$ telle que $\omega \wedge F^n$ soit partout non-nulle. Avec le paragraphe 2 on obtient donc :

THÉORÈME. — *Il y a identité entre l'ensemble des variétés qui admettent une structure presque cocomplexe et l'ensemble des variétés qui admettent une structure presque cosymplectique.*

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie.*

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur la statistique du second ordre des signaux aléatoires quantifiés.* Note (*) de M. **Georges Bonnet**, transmise par M. Louis Néel.

Les modifications apportées par l'opération de quantification aux moyennes du premier et second ordre d'un signal aléatoire sont étudiées par la méthode des fonctions caractéristiques relativement aux deux paramètres de la transformation. On traite le cas particulier des signaux stationnaires laplaciens.

1. Introduction. — Soit X (t) une fonction aléatoire réelle du second ordre. Subdivisons la droite représentative de l'ensemble des possibles de X (t) en une suite infinie d'intervalles I_n adjacents, de largeur commune q et centrés sur des points équidistants d'abscisses respectives :

$$x_n = (n+\theta)q, \qquad \text{avec } n \text{ entier de } + \text{ à } -\infty \qquad \text{et} \qquad -\frac{1}{2} \leqq \theta \leqq +\frac{1}{2}.$$

L'opération de *quantification périodique* consiste à substituer à X (t) une fonction aléatoire $\hat{X}(t)$ à accroissements multiples entiers de q et telle que, pour toute valeur t_j de la variable t, on ait

(1) $$\hat{X}(t_j) = x_n \qquad \text{lorsque} \quad X(t_j) \subset I_n.$$

Les deux paramètres q et θ définissent entièrement la transformation. Deux cas principaux sont à considérer :

Type A (quantification centrée) : $\theta = 0$; l'origine fait partie de la suite des x_n.

Type B : $\theta = \pm 1/2$; l'origine coïncide avec la frontière de deux intervalles.

Cette Note est relative à l'étude des modifications apportées par une quantification (q, θ) sur la statistique du second ordre de X (t). On utilisera la méthode des fonctions caractéristiques [1].

2. Résultats généraux. — On affectera du signe ^ toutes les grandeurs relatives à la fonction quantifiée. Soit $\Phi(u_1, u_2)$ la fonction caractéristique relative au couple $X_1 = X(t_1)$, $X_2 = X(t_2)$. On obtient sans peine :

(2) $$\hat{\Phi}(u_1, u_2) = \sum_{k_1 k_2} e^{-2\pi i\theta(k_1+k_2)} \Phi\left(u_1 + \frac{2k_1\pi}{q}, u_2 + \frac{2k_2\pi}{q}\right) \times \frac{\sin\left(\frac{q}{2}u_1 + k_1\pi\right)}{\frac{q}{2}u_1 + k_1\pi} \frac{\sin\left(\frac{q}{2}u_2 + k_2\pi\right)}{\frac{q}{2}u_2 + k_2\pi}.$$

En utilisant les propriétés de symétrie de $\Phi(u_1, u_2)$, notamment

$$\Phi(-u_1, u_2) = \Phi^*(u_1, -u_2) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial u_1}(0, -u_2) = -\frac{\partial \Phi^*}{\partial u_1}(0, u_2),$$

on en déduit les résultats suivants :

a. L'espérance mathématique de $\hat{X}$ (symbole E[ ]) est égale à

$$(3) \qquad E[\hat{X}_1] = -i \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial u_1}\Big]_{00} = E[X_1] + \sum_{k=1}^{-\infty} \frac{q}{k\pi} \operatorname{Im}\left\{ e^{2\pi i\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k} \Phi\left(\frac{2k\pi}{q}, 0\right)\right\},$$

ce qui montre que la moyenne du premier ordre est invariante lorsque la densité marginale de la distribution est une fonction *paire* en $X - E[X]$ et telle que $(E[X_1] - \theta q)$ soit un *multiple entier de* $q/2$.

b. Carré moyen : $E[\hat{X}_1^2] = -\partial^2 \hat{\Phi}/\partial u_1^2]_{00}$:

$$(4) \qquad E[\hat{X}_1^2] = E[X_1^2] + \frac{q^2}{12} - \sum_{k=1}^{+\infty} \operatorname{Ré}\left\{ e^{2\pi i\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k} \left[\frac{2q}{k\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial u_1}\left(\frac{2k\pi}{q}, 0\right) - \frac{q^2}{k^2\pi^2} \Phi\left(\frac{2k\pi}{q}, 0\right)\right]\right\}.$$

c. Covariance. — Si $\Gamma(t_1, t_2) = E[X_1, X_2] = -\partial^2 \Phi/\partial u_1 \partial u_2]_{00}$, on trouve

$$(5) \qquad \hat{\Gamma}(t_1, t_2) = \Gamma(t_1, t_2) - \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{q}{k\pi} \operatorname{Ré}\left\{ e^{2\pi i\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial u_1}\left(0, \frac{2k\pi}{q}\right) + \frac{\partial \Phi}{\partial u_2}\left(\frac{2k\pi}{q}, 0\right)\right]\right\}$$
$$- \sum_{k_1, k_2=1}^{+\infty} \frac{q^2}{2\pi^2 k_1 k_2} \operatorname{Ré}\left\{ e^{2\pi i\left(\frac{1}{2}-\theta\right)(k_1+k_2)} \left[\Phi\left(\frac{2k_1\pi}{q}, \frac{2k_2\pi}{q}\right) - \Phi\left(\frac{2k_1\pi}{q}, \frac{-2k_2\pi}{q}\right)\right]\right\}.$$

Dans ce qui précède tous les coefficients $e^{2\pi i(1/2-\theta)k}$ se réduisent donc à $(-)^k$ pour une quantification du type A et à $+1$ pour le type B.

3. Cas particulier des fonctions aléatoires stationnaires laplaciennes. — La distribution du couple $X(t_1)$, $X(t_2)$, supposé centré, est alors entièrement déterminée par la variance σ^2 et la fonction de corrélation normée

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\sigma^2}\Gamma(t, t+\tau) = \frac{1}{\sigma^2}C(\tau);$$

on a

$$\Phi(u_1, u_2) = \exp\left[\frac{-\sigma^2}{2}(u_1^2 + 2\rho(\tau)u_1 u_2 + u_2^2)\right].$$

1° La densité marginale de $X(t)$ étant paire, nous savons que $\hat{X}(t)$ demeure centrée si θ est demi-entier (types A et B).

2° On tire de (5) l'expression de la fonction de corrélation de X (t) :

$$(6)\quad \hat{C}(\tau) = C(\tau)\left\{1 + 4\sum_{k=1}^{+\infty} e^{-2\pi^2\frac{\sigma^2}{q^2}k^2} \cos\left[2\pi\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k\right]\right\}$$
$$+ \frac{q^2}{\pi^2}\sum_{k_1,k_2=1}^{+\infty} \frac{1}{k_1 k_2} e^{-2\pi^2\frac{\sigma^2}{q^2}(k_1^2+k_2^2)}$$
$$\times \left\{\cos\left[2\pi\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k_1\right]\cos\left[2\pi\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k_2\right]\operatorname{sh}\left[4\pi^2\frac{\sigma^2}{q^2}\rho(\tau)\,k_1 k_2\right]\right.$$
$$\left. + \sin\left[2\pi\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k_1\right]\sin\left[2\pi\left(\frac{1}{2}-\theta\right)k_2\right]\operatorname{ch}\left[4\pi^2\frac{\sigma^2}{q^2}\rho(\tau)\,k_1 k_2\right]\right\},$$

résultat qui étend celui obtenu par W. Bennett [2].

3° Pour des signaux forts, tels que $\sigma/q \gg 1$, la quantification devient très dense et son effet se réduit à une faible perturbation. On peut écrire (6) sous la forme

$$(7)\qquad \hat{C}(\tau) = C(\tau)[1+\varepsilon] + \Delta C(\tau),$$

ce qui montre que l'opération de quantification est alors assimilable, en ce qui concerne la statistique du second ordre, à une *transmission dans une ligne* ayant pour caractéristiques :

a. un facteur de transmission $\sqrt{1+\varepsilon}$;

b. une source de bruit stationnaire et indépendant du signal auquel il se superpose. La valeur moyenne de ce bruit est donnée par (3) et sa variance a pour partie principale selon (4) $\sim q^2/12$; sa fonction de corrélation est égale à $\Delta C(\tau)$.

4° Pour des signaux faibles tels que $\sigma/q < 1$ la modification apportée par la transformation devient très importante et le comportement de la quantification dépend essentiellement de la valeur de θ. Comme (6) converge alors lentement, il est nécessaire de modifier cette expression pour l'étudier : ce sera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) B. Widrow, *I. R. E. Trans.*, C T 3, 4, 1956, p. 266.

(2) W. R. Bennett, *Bell. Syst. Techn. J.*, 27, 1948, p. 446.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Majoration des erreurs de quantification dans les calculs de programmation dynamique.* Note (*) de M. **Jean-J.-G. Guignabodet**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Un certain nombre de problèmes de gestion se ramènent à trouver une suite optimale de décisions $u_0, u_1, \ldots, u_{N-1}$ qui maximisent la fonction

$$h_N(x) = \operatorname*{Max}_{\{u_k\}} \sum_1^N F(x_n, u_{n-1}) \qquad (x = x_0),$$

suite soumise à des contraintes de la forme

$$x_{n+1} = g(x_n, u_n) \qquad u_k \in U \quad (k = 0, 1, \ldots, N-1),$$

où g est la fonction de transition (process transition function), x_n l'état à la $n^{\text{ième}}$ décision, et U un ensemble fermé dans l'espace des décisions. Un tel problème peut être traité par la technique de l'équation fonctionnelle de la « programmation dynamique ». Mais par suite de la nature des contraintes, une solution analytique ne peut en général pas être obtenue, et l'on doit utiliser des procédés de calcul numérique.

2. Considérons le cas où x et u sont des scalaires, et supposons qu'on s'intéresse aux valeurs de $h_N(x)$ lorsque x est contenu dans un intervalle fermé X_N. Nous pouvons nous borner à calculer $h_N(x)$ pour des valeurs discrètes de cet intervalle. Soit $X^\star$ l'ensemble des multiples pairs d'un certain nombre λ, $X^\star = \{0, \pm 2\lambda, \pm 4\lambda, \ldots\}$; posons $X^\star_N = X^\star \cap X_N$. On a alors

$$h_n(x^\star) = \operatorname*{Max}_u [F(g(x^\star, u), u) + h_{n-1}(g(x^\star, u))], \qquad \text{avec} \quad x^\star \in X^\star.$$

Si nous considérons les ensembles $X^\star_{N-1}, X^\star_{N-2}, \ldots$ définis à partir de X_N par les égalités

$$x^m_{N-n} = \operatorname*{Min}_{\substack{u \in U \\ x \in X_{n+1}}} g(x, u), \qquad x^M_{N-n} = \operatorname*{Max}_{\substack{u \in U \\ x \in X_{n+1}}} g(x, u); \qquad X^\star_n = X^\star \cap X_n \qquad X_n = [x^m_{N-n}, x^M_{N-n}]$$

il faut calculer $h_n(x^\star)$ pour tous les $x^\star \in X^\star_N$. On calcule d'abord, pour tout $x^\star \in X^\star_1$, de même, pour $x^\star \in X^\star_2$,

$$h_2(x^\star) = \operatorname*{Max}_u [F(g(x^\star, u), u) + h_1(g(x^\star, u))].$$

Mais comme, en général, $g(x^\star, u) \notin X^\star_1$, on obtient une valeur approchée $h^c_2(x^\star)$ en remplaçant $h_1(g(x^\star, u))$ par $h_1(g(x^\star, u) + l)$ de telle sorte que

$$g(x^\star, u) + l \in X^\star_1, \qquad l \in \Lambda, \qquad \Lambda = (-\lambda, \lambda],$$

où Λ est ouvert à gauche et fermé à droite, de façon à assurer l'unicité de l pour tout $x^\star$ et u.

On procède alors au moyen de l'équation

$$h_n^{C}(x^*) = \operatorname*{Max}_u [F(g(x^*, u), u) + h_{n-1}^{C}(g(x^*, u) + l)] \qquad (n = 2, 3, \ldots, N).$$

Soit $X = \bigcup_n X_n$; supposons que F et g satisfassent à des conditions de Lipschitz sur X :

$$|F(x', u) - F(x'', u)| \leqq K\,|x' - x''|^a,$$
$$|g(x', u) - g(x'', u)| \leqq K'\,|x' - x''|^b,$$
$$x', x'' \in X, \qquad u \in U,$$

et, sur chaque X_n, aux conditions

$$|F(x', u) - F(x'', u)| \leqq K_n\,|x' - x''|^a,$$
$$|g(x', u) - g(x'', u)| \leqq K'_n\,|x' - x''|^b,$$
$$x', x'' \in X_n, \qquad u \in U.$$

On a évidemment $K_n \leqq K$ et $K'_n \leqq K'$.

Dans ces conditions, on démontre le

THÉORÈME 1. — *L'erreur* $|h_n(x^*) - h_n^{C}(x^*)|$ *est majorée par la quantité* $J_n(\lambda)$ *définie de la façon suivante :*

$$J_1(\lambda) = 0, \qquad J'_1(\lambda) = K_0 K_1'^{a} \lambda^{ab},$$
$$J'_{n-1}(\lambda) = J'_{n-2}(K'_{n-1}\lambda^b) + K_{n-2}(K_{n-1}'^{a}\lambda^{ab}), \qquad (n \geqq 3),$$
$$J_n(\lambda) = J_{n-1}(\lambda) + J'_{n-1}(\lambda) \qquad (n \geqq 2,$$

ou, d'une manière explicite, par

$$\begin{aligned} J_n(\lambda) = {} & \lambda^{ab}\,(K_0 K_1'^{a} + K_1 K_2'^{a} + \ldots + K_{n-2} K_{n-1}'^{a}) \\ & + \lambda^{ab^2}(K_0 K_1'^{a} K_2'^{ab} + \ldots + K_{n-3} K_{n-2}'^{a} K_{n-1}'^{ab}) \\ & + \lambda^{ab^3}(K_0 K_1'^{a} K_2'^{ab} K_3'^{ab^2} + \ldots + K_{n-4} K_{n-3}'^{a} K_{n-2}'^{ab} K_{n-1}'^{ab^2}) \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + \lambda^{ab^{n-1}} K_0 K_1'^{a} K_2'^{ab} \ldots K_{n-1}'^{ab^{n-2}} \qquad (n \geqq 2). \end{aligned}$$

3. On a évidemment

$$\begin{aligned} J_n(\lambda) \leqq K\{ & (n-1)\lambda^{ab} K'^{a} + (n-2)\lambda^{ab^2} K'^{a(1+b)} + \ldots \\ & + \lambda^{ab^{n-1}} K'^{a(1+b+b^2+\ldots+b^{n-2})}\} \end{aligned}$$

Si $a = b = 1$, cette inégalité se réduit à

$$J_n(\lambda) \leqq \lambda K[(n-1)K' + (n-2)K'^2 + \ldots + K'^{n-1}].$$

Puisque a, b, et tous les K sont positifs, nous voyons que $J_n(\lambda)$ *tend uniformément vers zéro avec* λ.

4. Mais, en général, x et u sont tous deux quantifiés. Soit U^* l'intersection de U et de l'ensemble des multiples pairs d'un certain nombre ψ. La recherche du maximum sur l'intervalle continu U est maintenant remplacée par la recherche d'un maximum sur un ensemble fini U^*. On peut écrire

$$h_n(x^*) = \operatorname*{Max}_{u^*+\rho} [F(g(x^*, u^*+\rho), u^*+\rho) + h_{n-1}(g(x^*, u^*+\rho))],$$

où

$$u^* \in U^* \quad \text{et} \quad \rho \in \Psi., \quad \Psi = (-\psi, \psi).$$

On pose

$$h_n^{\mathrm{C}}(x^\star) = \operatorname*{Max}_{u^\star}[\mathrm{F}(g(x^\star, u^\star)\, u^\star) + h_{n-1}^{\mathrm{C}}(g(x^\star, u^\star) + l)].$$

Supposons qu'on ait

$$\begin{gathered} |\mathrm{F}(x', u') - \mathrm{F}(x'', u'')| \leqq \mathrm{K}_n |x' - x''|^a + \mathrm{K}''_n |u' - u''|^c, \\ |g(x, u') - g(x, u'')| < \mathrm{K}'''_n |u' - u''|^d \\ x, x', x'' \in \mathrm{X}_n, \qquad u', u'' \in \mathrm{U}. \end{gathered}$$

On obtient le

Théorème 2. — *La majoration* $\mathrm{J}_n(\lambda, \psi)$ *de l'erreur* $|h_n(x^\star) - h_n^{\mathrm{C}}(x^\star)|$ *peut être définie de la façon suivante, en posant* $\mu_n = \mathrm{K}'''_n \psi^d + \lambda$:

$$\begin{gathered} \mathrm{J}_1(\lambda, \psi) = \mathrm{K}''_0 \psi^c + \mathrm{K}_0 \mathrm{K}_1'''^a \psi^{ab}, \qquad \mathrm{J}'_1(\mu_2) = \mathrm{K}_0 \mathrm{K}_1'^a \mu_2^{ab}, \\ \mathrm{J}'_{n-1}(\mu_n) = \mathrm{J}'_{n-2}(\mathrm{K}'_{n-1} \mu_n^b) + \mathrm{K}_{n-2} \mathrm{K}_{n-1}'^a \mu_n^{ab}, \qquad (n \geqq 3), \\ \mathrm{J}_n(\lambda, \psi) = \mathrm{J}_{n-1}(\lambda, \psi) + \mathrm{J}'_{n-1}(\mu_n) + \mathrm{K}''_{n-1} \psi^c + \mathrm{K}_{n-1} \mathrm{K}_n'''^a \psi^{ad} \qquad (n \geqq 2), \end{gathered}$$

ou, d'une manière explicite,

$$\begin{aligned} \mathrm{J}_n(\lambda, \psi) = {} & \psi^c (\mathrm{K}''_0 + \mathrm{K}''_1 + \ldots + \mathrm{K}''_{n-1}) \\ & + \psi^{ad} (\mathrm{K}_0 \mathrm{K}_1'''^a + \mathrm{K}_1 \mathrm{K}_2'''^a + \ldots + \mathrm{K}_{n-1} \mathrm{K}_n'''^a) \\ & + \mathrm{K}_0 \mathrm{K}_1'^a \mu_2^{ab} + \mathrm{K}_1 \mathrm{K}_2'^a \mu_3^{ab} + \ldots + \mathrm{K}_{n-2} \mathrm{K}_{n-1}'^a \mu_n^{ab} \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + \mathrm{K}_0 \mathrm{K}_1'^a \mathrm{K}_2'^{ab} \ldots \mathrm{K}_{n-2}'^{ab^{n-3}} \mathrm{K}_{n-1}'^{ab^{n-2}} \mu_n^{ab^{n-1}} \qquad (n \geqq 2). \end{aligned}$$

5. L'extension de ces résultats au cas où x et u sont des vecteurs est évidente.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Des oscillations tridimensionnelles dans un canal à houle. Calcul approché de la vitesse, de la pression et du rotationnel.* Note (*) de M. **Pierre Gaillard**, transmise par M. Henri Villat.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons décrit le phénomène tridimensionnel analysé ici et présenté les résultats du calcul approché au second ordre inclusivement près, relatifs à l'équation cartésienne de la surface libre et au déplacement des particules. Nous donnons ici avec les mêmes notations l'expression des champs de vitesses, de pression et du champ tourbillonnaire.

Champ de vitesse. — 1° *Mouvement irrotationnel.* — Le champ de vitesse $\vec{V}_r$ est entièrement défini par

$$\vec{V}_r = \overrightarrow{\text{grad}}\left(\Phi_r + D_2 \frac{\partial \Phi_F}{\partial t}\right).$$

où

$$\begin{aligned}
\Phi_r(x, y, z, t) = {} & \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j}{\mu_j \operatorname{sh} \mu_j h} \sin(\mu_{1j} x - \nu_j t - \varphi_j) \cos \mu_{2j}(y + a) \operatorname{ch} \mu_j (z + h) \\
& + \frac{a_j^2 \nu_j \sin 2(\mu_{1j} x - \nu_j t - \varphi_j)}{8 \operatorname{sh}^2 \mu_j h} \\
& \times \left\{ \frac{3 \cos 2\mu_{2j}(y + a) \operatorname{ch} 2\mu_j (z + h)}{2 \operatorname{sh}^2 \mu_j h} \right. \\
& \left. + \frac{\nu_j^2 (1 + 2\rho_{1j}^2 - 2\rho_{2j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j h) \operatorname{ch} 2\mu_{1j}(z + h)}{(2\nu_j^2 \operatorname{ch} 2\mu_{1j} h - g\mu_{1j} \operatorname{sh} 2\mu_{1j} h)} \right\} \\
& + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k}{8 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \sum_{\varepsilon_2} \cos \sigma_{2jk}(y + a) \\
\nu_j \neq \nu_k \quad & \times \left\{ -\sum_{\varepsilon_1} \tau_{1jk} \Phi_{1jk} \sin(\sigma_{1jk} x - \tau_{1jk} t - \varphi_{jk}) \operatorname{ch} \Gamma_{jk}(z + h) \right. \\
\nu_j = \nu_k,\ \mu_j \neq \mu_k \quad & + 2\nu \pi_{11jk} \operatorname{ch} \Gamma_{1jk}(z + h) \sin[(\mu_{1j} + \mu_{1k}) x - 2\nu t - (\varphi_j + \varphi_k)] \\
\nu_j = \nu_k,\ \mu_j = \mu_k \quad & \left. + 2\nu \Omega_{11jk} \operatorname{ch} \Gamma_{1jk}(z + h) \sin[(\mu_{1j} + \mu_{1k}) x - 2\nu t - (\varphi_j + \varphi_k)] \right\}.
\end{aligned}$$

$D_2(x, y, z)$ et $\Phi_F(x, y, z)$ se déduisent de $D_2(x_0, y_0, z_0)$ et de $\Phi_F(x_0, y_0, z_0, t)$ par simple substitution des variables d'Euler aux variables de repos.

2° *Mouvement sans transport de masse.* — Le champ de vitesse a, dans ce cas, pour expression

$$\vec{V}_s(x, y, z, t) = \overrightarrow{\text{grad}}\, \Phi_r - \vec{C}_{r0}(x, y, z).$$

$\vec{C}_{r0}(x, y, z)$ se déduit de l'expression $\vec{C}_{r0}(x_0, y_0, z_0)$ donnée en (2 *bis*) simple substitution des variables d'Euler à celles de repos.

CHAMP DE PRESSION. — Pour les deux types de mouvement considérés par ici, l'expression de la pression en variables d'Euler est

$$
\begin{aligned}
\frac{p}{\rho}(x,y,z,t) = & -gz + \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \nu_j^2}{\mu_j \operatorname{sh}\mu_j h} \cos(\mu_{1j}x - \nu_j t - \varphi_j)\cos\mu_{2j}(y+a)\operatorname{ch}\mu_j(z+h) \\
& + \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j^2 \nu_j^2}{8\operatorname{sh}^2\mu_j h} \Big\{ \cos 2(\mu_{1j}x - \nu_j t - \varphi_j)\cos 2\mu_{2j}(y+a)\left[-1 + \frac{3\operatorname{ch} 2\mu_j(z+h)}{\operatorname{sh}^2\mu_j h}\right] \\
& \quad + \cos 2(\mu_{1j}x - \nu_j t) \\
& \quad \times \Big[-\rho_{1j}^2 + \rho_{2j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j(z+h) \\
& \quad + 2\nu_j^2 \frac{(1 + 2\rho_{1j}^2 - 2\rho_{2j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j h)}{(2\nu_j^2 \operatorname{ch} 2\mu_{1j} h - g\mu_{1j}\operatorname{sh}^2\mu_{1j} h)} \operatorname{ch} 2\mu_{1j}(z+h)\Big] \\
& \quad + \cos 2\mu_{2j}(y+a)[\rho_{2j}^2 - \rho_{1j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j(z+h)] \\
& \quad - \operatorname{ch} 2\mu_j(z+h) + g_j(t)\Big\} \\
& + \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k}{8\operatorname{sh}\mu_j h \operatorname{sh}\mu_k h} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cos(\sigma_{1jk}x - \tau_{1jk}t - \varphi_{jk})\cos\sigma_{2jk}(y+a) \\
\nu_j \neq \nu_k \quad & \times\Big\{ + \sum_{\varepsilon_3} \varepsilon_1 \nu_j \nu_k \Psi_{jk} \operatorname{ch}\sigma_{3jk}(z+h) - \tau_{1jk}^2 \Phi_{jk} \operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z+h) \\
\nu_j = \nu_k = \nu,\ \mu_j \neq \mu_k \quad & + \nu^2 \Big[\sum_{\varepsilon_3} \varepsilon_1 \Psi_{jk} \operatorname{ch}\sigma_{3jk}(z+h) - 2(1+\varepsilon_1)\pi_{1jk}\operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z+h)\Big] \\
\nu_j = \nu_k = \nu,\ \mu_j = \mu_k = \mu \quad & + \nu^2 \Big\{ \varepsilon_1[\Psi_{1jk}\operatorname{ch} 2\mu(z+h) + \Psi_{2jk}] - 2(1+\varepsilon_1)\Omega_{jk}\operatorname{ch}\Gamma_{jk}(z+h)\Big\}\Big\} \\
& + \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{j} B_{jk}\tau_{1jk}^2 \cos(\varpi_{1jk}x - \tau_{1jk}t - \varphi_{jk})\cos\varpi_{2jk}(y+a)\operatorname{ch}\varpi_{3jk}(z+h),
\end{aligned}
$$

où

$g_j(t) = 1$ si $\mu_{1j} \neq 0$ et $\mu_{2j} \neq 0$,

$g_j(t) = 2$ si $\mu_{2j} = 0$ (houle axiale),

$g_j(t) = 1 + \cos 2\nu_j t(1 - 2\operatorname{ch}\mu_j h)$ si $\mu_{1j} = 0$ (clapotis transversal).

CHAMP TOURBILLONNAIRE. — Les équations qui définissent le champ tourbillonnaire du mouvement sans transport de masse ont été données

dans (4). On obtient, tous calculs faits :

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Bigg| \quad \xi_s = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \mu_j \mu_k \nu}{4 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \times \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} \Psi_{3jk} (\varepsilon_2 \rho_{2k} - \varepsilon_3 \rho_{2j}) \sin[(\mu_{1j} - \mu_{1k}) x - (\varphi_j - \varphi_k)] \times \sin \sigma_{2jk}(y + a) \operatorname{sh} \sigma_{3jk}(z + h),$$

$$\eta_s = -\sum_{j=1}^{n} \frac{a_j^2 \mu_j^2}{2 \operatorname{sh}^2 \mu_j h} \nu_j \rho_{1j} \operatorname{sh} 2\mu_j (z + h) [1 + \rho_{1j}^2 \cos 2\mu_{2j}(y + a)]$$

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Bigg| \quad + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \mu_j \mu_k \nu}{4 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \times \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} \Psi_{3jk} (-\rho_{1k} - \varepsilon_3 \rho_{1j}) \cos[(\mu_{1j} - \mu_{1k}) x - (\varphi_j - \varphi_k)] \times \cos \sigma_{2jk}(y + a) \operatorname{sh} \sigma_{3jk}(z + h),$$

$$\zeta_s = + \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j^2 \mu_j^2}{2 \operatorname{sh}^2 \mu_j h} \nu_j \rho_{1j} \rho_{2j} \sin 2\mu_{2j}(y + a) [\rho_{2j}^2 - \rho_{1j}^2 \operatorname{ch} 2\mu_j (z + h)]$$

$$\nu_j = \nu_k = \nu \quad \Bigg| \quad + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{a_j a_k \mu_j \mu_k \nu}{4 \operatorname{sh} \mu_j h \operatorname{sh} \mu_k h} \sum_{\varepsilon_2 \varepsilon_3} \Psi_{3jk} (-\rho_{2j} \rho_{1k} - \varepsilon_2 \rho_{1j} \rho_{2k}) \times \cos[(\mu_{1j} - \mu_{1k}) x - (\varphi_j - \varphi_k)] \sin \sigma_{2jk}(y + a) \operatorname{ch} \sigma_{3jk}(z + h).$$

Ce type de mouvement généralise au cas tridimensionnel et en profondeur finie la houle de Gertsner.

On notera que les formules résolutives (équation de la surface libre, déplacement des particules, champ de vitesse et de pression) contiennent en dénominateur le facteur sh $\mu_j h$ qui tend vers zéro avec les profondeurs relatives h/λ_j. Il s'ensuit que nos formules pour des amplitudes données ne sont valables qu'en profondeur relative assez grande.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 47.
(2) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 463.
(3) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 636.
(4) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 540.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur le théorème de Zemplen en magnétodynamique des fluides.* Note de M. **Roger Thibault**, transmise par M. Henri Villat.

Une nouvelle démonstration du théorème de Zemplen est proposée, utilisant les seules hypothèses de H. Weyl, et évitant les difficultés dues aux chocs intermédiaires. Le cas des chocs semi-faibles fait l'objet d'une étude particulière.

1. On établit en Aérodynamique le résultat suivant, appelé théorème de Zemplen : *Si l'entropie spécifique du fluide croît à la traversée d'une onde de choc, la pression et la masse spécifique croissent aussi.* Les hypothèses permettant d'établir ce résultat sont celles de H. Weyl : *Si la pression est exprimée au moyen du volume spécifique* τ *et de l'entropie spécifique* s *par la fonction* $p = g(\tau, s)$, *on a*

$$(\mathrm{H}_1)\quad \frac{\partial g}{\partial \tau} < 0, \qquad (\mathrm{H}_2)\quad \frac{\partial^2 g}{\partial \tau^2} > 0, \qquad (\mathrm{H}_3)\quad \frac{\partial g}{\partial s} > 0.$$

2. Les démonstrations de ce théorème en Magnétodynamique des fluides qui ont été proposées jusqu'ici, réclament, à l'exception de celle de Iordanskii ([1]), des hypothèses plus fortes [([2]), ([3]), ([4])] ou différentes ([5]). Mais la démonstration de Iordanskii ne s'applique que dans le cas de chocs rapides ou lents, c'est-à-dire tels que les vitesses normales du fluide par rapport à un repère lié à la surface de choc vérifient dans les régions (1) (amont) et (2) (aval) les relations

$$u_1^2 > \frac{\mu \mathrm{H}_n^2}{4\pi}\tau_1 = \alpha_{n1}^2, \qquad u_2^2 > \frac{\mu \mathrm{H}_n^2}{4\pi}\tau_2 = \alpha_{n2}^2 \quad \text{(chocs rapides)}$$

ou bien

$$u_1^2 < \alpha_{n1}^2, \qquad u_2^2 < \alpha_{n2}^2 \quad \text{(chocs lents)}.$$

La démonstration repose en effet sur une étude préalable des chocs faibles, et l'on ne peut pas obtenir un choc faible comme limite d'un choc intermédiaire : la composante transversale du champ magnétique changeant de signe, on obtient, lorsque les variations des variables thermodynamiques tendent vers zéro, un choc semi-faible. Il faut alors reprendre directement l'étude dans ce cas, ce qui est fait au paragraphe 4 de cette Note.

3. L'équation de l'énergie appliquée aux chocs en Magnétodynamique des fluides conduit à la relation

$$e_2 - e_1 = -\frac{1}{2}(\tau_2 - \tau_1)\left[p_1 + p_2 + \frac{\mu}{8\pi}(\mathrm{H}_{t_2} - \mathrm{H}_{t_1})^2\right].$$

Ainsi les différences $(\tau_2 - \tau_1)$ et $(e_2 - e_1)$ sont toujours de signes contraires. On examine alors les deux cas suivants :

a. $s_1 < s_2$, $\tau_1 \geqq \tau_2$: D'après (H_1),

$$p(\tau_1, s_1) \leqq p(\tau_2, s_1)$$

et, d'après (H_3),

$$p(\tau_2, s_1) < p(\tau_2, s_2),$$

ce qui entraîne $p(\tau_1, s_1) < p(\tau_2, s_2)$. Le choc est bien accompagné d'une compression. Et l'on a forcément $\tau_1 > \tau_2$, car $\tau_1 = \tau_2$ entraînerait $e_1 = e_2$, donc $p_1 = p_2$.

b. $s_1 < s_2$, $\tau_1 < \tau_2$, ce qui entraîne $e_1 > e_2$: A s_1 constant, on a

$$e(\tau_1, s_1) - e(\tau_2, s_1) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} p(\tau, s_1)\, d\tau$$

et, d'après (H_2),

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} p(\tau, s_1)\, d\tau < \frac{1}{2}[p(\tau_1, s_1) + p(\tau_2, s_1)](\tau_2 - \tau_1).$$

Comme $\partial e/\partial s = T > 0$, on a d'autre part $e(\tau_2, s_2) > e(\tau_2, s_1)$. Ainsi

$$0 < e(\tau_1, s_1) - e(\tau_2, s_2) < e(\tau_1, s_1) - e(\tau_2, s_1) < \frac{1}{2}(\tau_2 - \tau_1)[p(\tau_1, s_1) + p(\tau_2, s_1)]$$

et, d'après (H_3),

$$p(\tau_2, s_1) < p(\tau_2, s_2) \qquad \text{donc} \quad e_1 - e_2 < \frac{1}{2}(\tau_2 - \tau_1)(p_2 + p_1).$$

La quantité $(\tau_2 - \tau_1)(\mu/16\pi)(H_{t_2} - H_{t_1})^2$ serait alors négative, ce qui prouve qu'on ne peut rencontrer de chocs du type *b*. Tous les chocs dans lesquels l'entropie est croissante sont donc accompagnés d'une compression.

4. Il est possible d'étudier directement le cas des chocs intermédiaires semi-faibles (« improper weak shock ») [6] dans lesquels les variables thermodynamiques p, τ, s et la vitesse normale u subissent des variations infinitésimales Δp, $\Delta\tau$, Δs, Δu tandis que les composantes transversales du champ magnétique et de la vitesse subissent en plus un changement de signe ($H_{t_2} = -H_{t_1} + \Delta H$, $v_2 = -v_1 + \Delta v$). Ces chocs se réduisent à des chocs de Alfven quand les quantités en Δ tendent vers zéro.

Par rapport à un repère lié à la surface de choc et tel que $\vec{H} \times \vec{V} = 0$, on a les relations fondamentales

$$(\mathrm{I}) \quad \begin{cases} (1) & u_1 H_{t_1} - H_n v_1 = u_2 H_{t_2} - H_n v_2 = 0, \\ (2) & \dfrac{u_1}{\tau_1} = \dfrac{u_2}{\tau_2} = j, \\ (3) & j v_1 - \dfrac{\mu}{4\pi} H_n H_{t_1} = j v_2 - \dfrac{\mu}{4\pi} H_n H_{t_2}, \\ (4) & j(u_2 - u_1) + p_2 - p_1 + \dfrac{\mu}{8\pi}[H_{t_2}^2 - H_{t_1}^2] = 0, \\ (5) & e_2 - e_1 + \dfrac{1}{2}(\tau_2 - \tau_1)\left[p_1 + p_2 + \dfrac{\mu}{8\pi}(H_{t_2} - H_{t_1})^2\right] = 0. \end{cases}$$

L'équation (I, 3) s'écrit en tenant compte de (I, 1) :

$$j\Delta v - \frac{\mu}{4\pi} H_n \Delta H = \frac{2 v_1}{u_1 \tau_1}\left(u_1^2 - \frac{\mu}{4\pi} H_n^2 \tau_1\right)$$

et l'on voit qu'on ne peut avoir de choc intermédiaire semi-faible que si u_1 est très voisin de la vitesse de Alfven α_{n_1}. En introduisant alors les paramètres infiniment petits λ et ν définis par

$$u_1^2 - \alpha_{n1}^2 = \lambda u_1 \tau_1 \, (\lambda > 0), \qquad u_2^2 - \alpha_{n2}^2 = \nu u_1 \tau_2 \qquad (\nu < 0),$$

on obtient

$$\frac{\Delta H}{H_{t_1}} = \frac{\Delta u}{\nu \tau_1} + 2\frac{\lambda}{\nu},$$

λ, ν et Δu sont, d'autre part, liés par la relation $u_1(\lambda - \nu) = -j\,\Delta u$. Pour que ΔH soit un infiniment petit, on est conduit à poser $\nu = -\lambda + \varepsilon$, ε étant un infiniment petit d'ordre supérieur à λ.

Les variations des grandeurs H_t, ρ, p, τ, s sont ensuite données en fonction de λ et de ε par

$$\frac{\Delta H}{H_{t_1}} = -\frac{\varepsilon}{\lambda}, \qquad \frac{\Delta \rho}{\rho_1} = \frac{2\lambda}{j} - \frac{\varepsilon}{\lambda}, \qquad \frac{\Delta \tau}{\tau_1} = \frac{\Delta u}{u_1} = -\frac{2\lambda}{j},$$

$$\Delta p = 2\lambda u_1 - j\frac{\rho_1^2}{u_1}\frac{\varepsilon}{\lambda}, \qquad T\Delta s = 2\rho_1^2\frac{\lambda}{j}.$$

Enfin, l'équation d'état $p = g(\tau, s)$ fournit par différentiation

$$\Delta p = \frac{2\lambda}{j}\left[\frac{c^2}{\tau_1} + \left(\frac{\partial g}{\partial s}\right)_\tau \frac{\rho_1^2}{T}\right],$$

où $c^2 = -\tau^2 (\partial g/\partial \tau)_s$ est le carré de la vitesse du son.

5. La démonstration donnée au paragraphe 3 évite le recours à une étude préalable des chocs faibles. Elle s'applique d'ailleurs tout aussi bien en Aérodynamique. L'étude directe des chocs semi-faibles permet d'éviter le recours à l'hypothèse (H_2). Elle permet en outre d'établir que, dans ce cas, la variation d'entropie est un infiniment petit du même ordre que la variation de pression.

(1) IORDANSKII, *Doklady*, 121, 1958, p. 610.
(2) GERMAIN, *O.N.E.R.A.*, Publication, 97.
(3) ERICSON et BAZER, *Physics of Fluid*, 3-4, 1960, p. 631.
(4) SCHERCLIFF, *Journal of Fluid Mechanics*, 9-4, 1960, p. 480.
(5) POLOVIN et LYUBARSKII, *J. Phys. Ukraine*, 3-5, 1958, p. 571.
(6) BAZER et ERICSON, *Astrophys. J.*, 129, 1959, p. 758.

HYDRAULIQUE. — *Ressaut circulaire sur fond parfaitement lisse.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

1. Lorsque le jet parfaitement lisse d'un ajutage vertical à section circulaire tombe sur une plaque horizontale parfaitement lisse, on voit apparaître une lame circulaire parfaitement lisse, suivie d'un brusque ressaut, tout autour du point d'impact du jet.

Sur une plaque (de verre) parfaitement horizontale, parfaitement lisse et pratiquement indéfinie, le rayon R du ressaut ne dépend que du débit Q de l'ajutage et de la nature du liquide.

D'après les résultats d'une série de 132 mesures pour des débits de 0,002 à 4 l/s sortant d'ajutages de 2 à 30 mm de diamètre sous 2 à 4 m de charge, le rayon R est une fonction du second degré de Q en coordonnées logarithmiques qui s'écrit

$$\log R = \log 0{,}435 + 0{,}5225 \log Q - 0{,}1025 \log^2 Q$$

pour l'eau pure en logarithmes à base 10.

Les résultats obtenus pour des huiles minérales de 115 et de 185 centistokes de viscosité, au cours d'une série de 23 et de 36 mesures, vérifient la même relation sous réserve d'une réduction des ordonnées logarithmiques dans le rapport :

0,85 pour l'huile de viscosité : 115;

0,807 pour l'huile de viscosité : 185.

Les résultats ne semblent pas par contre dépendre de la tension superficielle du liquide, si l'on en juge d'après une série de cinq mesures avec un liquide de 33 dynes/cm de tension superficielle, au lieu d'eau pure de 73 dynes/cm, pour des débits de 0,06 à 0,13 l/s.

2. L'extrême minceur de la lame parfaitement lisse avant ressaut ne nous a permis de relever son profil radial que pour des diamètres de 0,18 à 0,90 m, dans le cas de vitesses de 0,70 à 6,50 m/s à la sortie de l'ajutage.

L'épaisseur de la lame décroît alors très vite à partir du centre, passe par un minimum, et se remet lentement à croître pour atteindre finalement la valeur

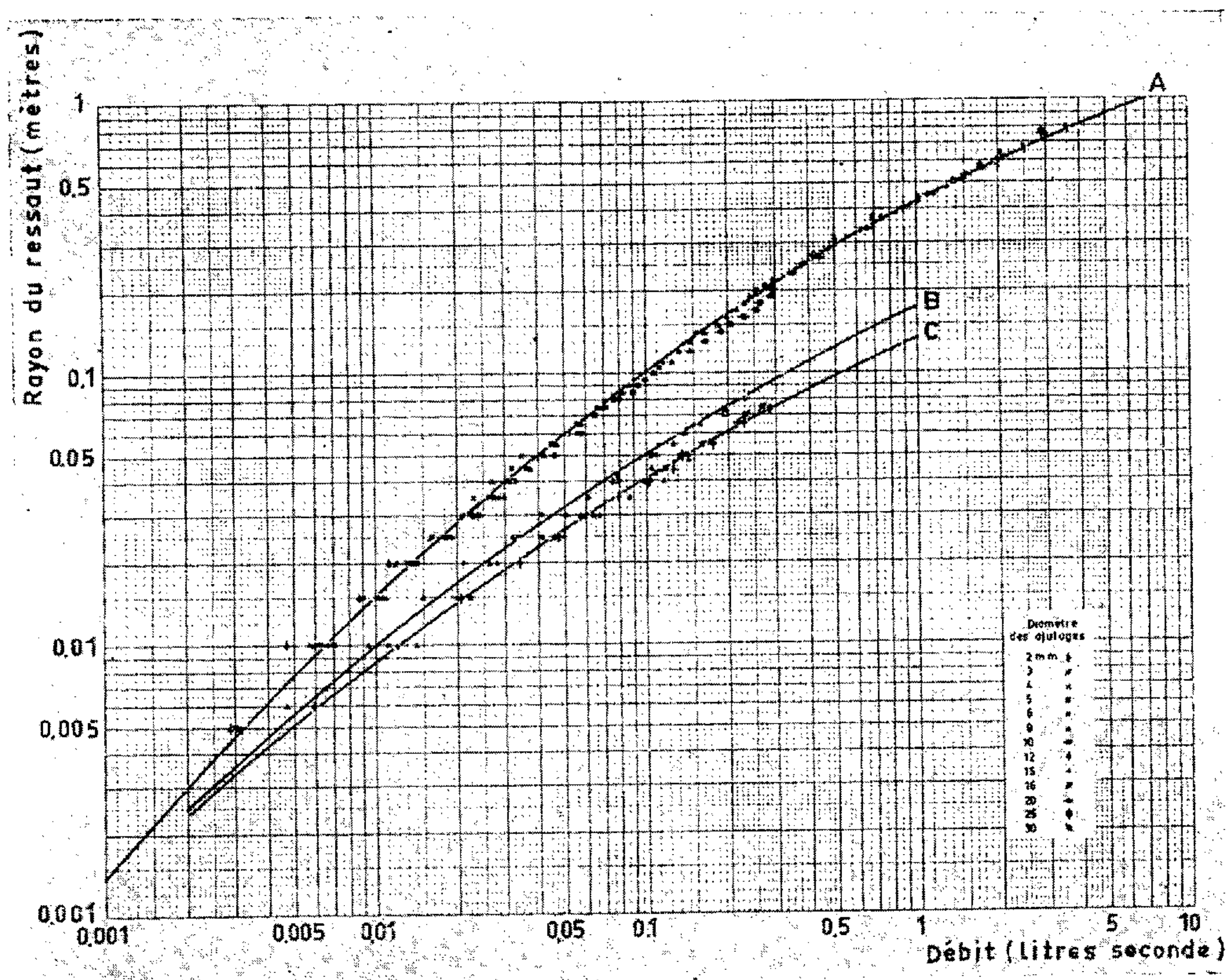
$$h_1 = 0{,}00246\, Q^{0{,}33}$$

pour l'eau pure juste à l'avant du ressaut (avec les mêmes unités qu'en 1, ci-dessus).

La comparaison numérique de ces résultats avec ceux du pararaphe précédent donne à penser que la vitesse moyenne de l'eau doit être de l'ordre de $\sqrt{9,40\, h_1}$ juste à l'avant du ressaut.

Or la célérité d'une onde rectiligne progressive serait égale à $\sqrt{9,80\, h_1}$ pour la même hauteur d'eau h_1, et cette nouvelle quantité sous radical diffère peu de la précédente.

Il y a donc lieu de penser que le ressaut circulaire correspond (comme le ressaut rectiligne) à l'immobilisation locale d'une onde circulaire progressive qui ne parvient pas à remonter le courant vers son centre.



A, eau pure; B, huile minérale viscosité 115; C, huile minérale viscosité 185.

3. A la précision près des mesures difficiles indiquées en 2 ci-dessus, le minimum d'épaisseur de la lame parfaitement lisse est de l'ordre de

$$\alpha h_1 = 0,00435 \left(\frac{gR}{V^2}\right)^{0.3} h_1$$

pour l'eau pure, en désignant la vitesse moyenne de sortie de l'ajutage par V.

Ce minimum se trouve lui-même à une distance du centre de l'ordre de

$$\beta R = (0,250 + 0,750\,\alpha^2)\,R$$

pour l'eau pure, en désignant ici par R, V, h_1, α, leurs valeurs *calculées* d'après la valeur *mesurée* de Q.

La lame d'eau plus ou moins ondulée et fluctuante qui fait suite au ressaut a une épaisseur de l'ordre de une fois et demie à deux fois l'épaisseur h_1 de la lame parfaitement lisse juste à l'avant du ressaut.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Principe du rodage rationnel dans le frottement de glissement lubrifié.* Note de MM. **Jacques Pomey**, **Anatole Dolinoff**, **Claude Prévost** et **Pierre Quantin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans le rodage d'un mécanisme neuf, l'évolution de l'usure, suivie par radiotraceurs, est dirigée pour améliorer la répartition des pressions et le résultat est jugé satisfaisant si l'on obtient un graissage hydrodynamique parfait. L'addition d'un réactif chloré approprié conduit à un rodage meilleur, plus rapide, avec usure moindre.

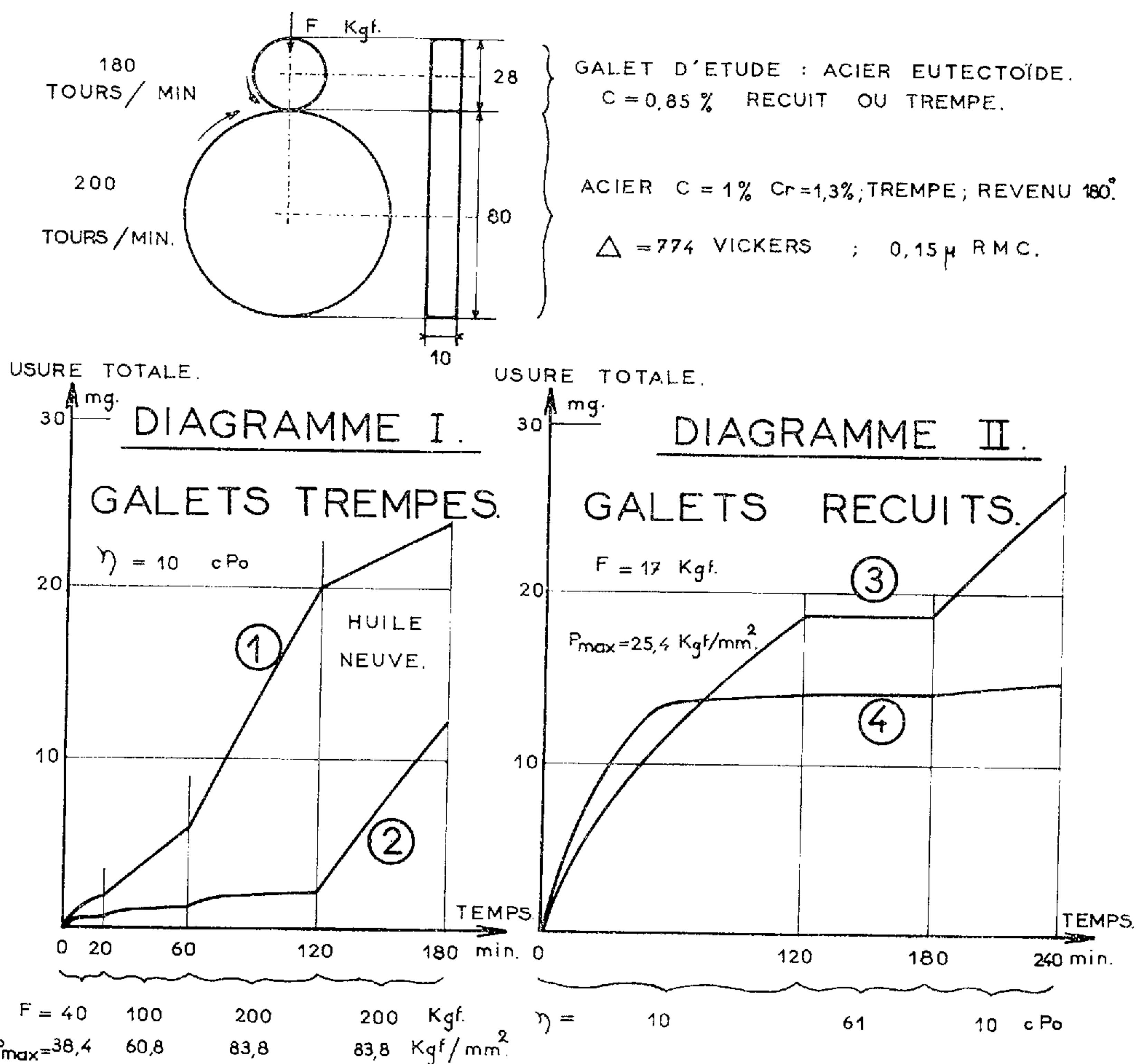
Le rodage consiste dans la mise en charge progressive d'un organe de machine neuf au cours de laquelle on cherche à orienter l'usure, de telle sorte que, par suite d'une amélioration de la rugosité et des aberrations géométriques de surface inévitables, le système tende vers une répartition plus uniforme des pressions jusqu'à ce que le graissage hydrodynamique visqueux parfait puisse être réalisé en marche normale. L'usure est un phénomène aléatoire dont l'étude nécessite la mesure en continu. Il n'est pas possible de procéder par démontages, pesées des pièces et remontages, car les jeux ne seraient pas conservés. On est donc conduit à marquer chaque pièce par un radiotraceur spécifique et à doser les produits d'usure entraînés dans l'huile, par spectrographie γ (1). En raison des dangers de la radioactivité, il n'est guère pratique de procéder en place à des mesures métrologiques. Il est par contre facile d'apprécier directement le résultat cherché en prenant comme critère la possibilité du graissage hydrodynamique. A cet effet, l'huile de rodage est remplacée successivement par des huiles minérales pures constituant une gamme de viscosités décroissantes et ceci sans changer la charge pour ne pas modifier les déformations élastiques. L'absence d'usure et le bas coefficient de frottement caractérisent alors le graissage hydrodynamique parfait et le rodage est d'autant meilleur que ce résultat peut être obtenu avec une huile de viscosité moindre.

Nos essais ont été effectués sur machine Amsler avec roulement et glissement superposés. La figure donne les cotes des deux galets et les conditions de marche. La vitesse relative de glissement est de 0,573 m/s. Les pressions maximales de Hertz p_{max} sont données. Ici nous nous limitons à reporter l'usure du galet supérieur en acier au carbone eutectoïde.

Le diagramme I donne l'évolution dans le temps de l'usure totale en poids de ce galet à l'état trempé martensitique revenu à 180°; dureté de 620 kgf/mm^2 Vickers; rectifié pour une rugosité de 0,5 μ RMC. La mise en charge a lieu par trois paliers successifs selon le même programme pour les essais (1) et (2). La courbe 1 se rapporte à la marche avec huile de vaseline pure de viscosité $\eta = 10$ cP. Sauf au cours du premier palier de charge, l'usure est linéaire. Après 120 mn de marche, l'huile contenant

en suspension les fines particules métalliques arrachées aux pièces a été remplacée par de l'huile pure ; la vitesse d'abrasion se trouve ainsi diminuée.

La courbe 2 se rapporte, toutes choses égales d'ailleurs, à la même huile contenant 1 % de pentachlorobutyrate de méthyle CCl_3 CHCl CHCl CO_2 CH_3 et 1 % de stéarate de méthyle. Pour chaque charge, la vitesse d'usure, forte au début, se ralentit rapidement jusqu'à devenir faible. Au bout de 120 mn, on purge l'appareil et remet de l'huile pure ; la vitesse d'usure



devient forte. Ceci montre que dans les paliers précédents, la couche de chlorure ferreux, résultant de la réaction chimique et décelée par diffraction X, s'oppose à la soudure et par suite à l'usure. En raison de l'absence de rodage, le graissage hydrodynamique n'est pas possible. C'est l'analogue du fonctionnement des couples hypoïdes, où l'additif chloré [(2), (3)] doit être maintenu en permanence dans l'huile de graissage.

Le diagramme II concerne l'évolution du galet supérieur à l'état recuit (structure de ferrite et de perlite lamellaire ; dureté 200 Vickers ; rugosité 0,15 μ RMC) sous une charge faible et constante tout au long des essais. La courbe 3 se rapporte à de l'huile de vaseline pure. La vitesse d'usure

d'abord très élevée diminue et devient constante. Au bout de 120 mn de marche, l'huile de vaseline est remplacée par une huile minérale pure de viscosité 61 cP; la vitesse d'usure nulle caractérise un graissage hydrodynamique parfait. A la 180e minute de marche, l'huile est remplacée par une autre de viscosité 10 cP; la vitesse d'usure devient forte et constante dans le temps, ce qui montre que dans ces conditions les imperfections géométriques ne permettent pas le graissage hydrodynamique.

La courbe 4, toutes choses égales d'ailleurs, concerne l'huile de vaseline contenant 1 % d'acide pentachlorobutyrique CCl_3 CHCl CHCl CO_2H. Par suite de la réactivité, la vitesse initiale d'usure est plus élevée que dans le cas précédent, mais celle-ci décroît très vite et l'usure devient plus faible que dans l'essai (3). Au bout de 120 mn de marche, l'appareil est purgé et l'on met l'huile de viscosité 61 cP; l'usure nulle caractérise un graissage hydrodynamique parfait. A la 180e minute, on remplace cette huile par une autre de viscosité 10 cP; l'usure est très faible, caractéristique d'un graissage hydrodynamique imparfait. Ces résultats s'expliquent par le fait que l'acide pentachlorobutyrique réagit aux points chauds en donnant du chlorure ferreux s'opposant au contact métallique entre les surfaces et par suite à la soudure, mais l'élimination de ce produit de corrosion par abrasion mécanique permet à la réaction chimique de se poursuivre au même endroit. Cette corrosion-abrasion s'effectue de manière très douce en atténuant la rugosité et les aberrations de forme, jusqu'à ce que la pression soit répartie de manière suffisamment uniforme pour que le graissage devienne hydrodynamique. Ces courbes montrent qu'en présence d'acide pentachlorobutyrique le rodage est obtenu plus correctement et avec une usure totale moindre qu'en son absence. Elles montrent en outre que ce rodage peut être obtenu en moins de temps. Ceci est l'image du mode d'action des produits réactifs convenant au rodage entre cylindres et segments d'un moteur à pistons.

Alors qu'un produit chloré à action douce, comme le tétrachlorolaurate de méthyle ([4]) CCl_3 CH_2 CHCl $(CH_2)_8$ CO_2 CH_3 convient bien pour s'opposer au grippage en régime permanent, un produit chloré plus réactif, comme l'acide pentachlorobutyrique, est nécessaire dans la période de rodage en raison de la quantité de matière à enlever.

(1) J. Pomey et A. Dolinoff, 9e *Colloque International de Spectrographie*, Lyon, juin 1961.

(2) W. Davay, *J. Inst. Pétrol.*, 32, 1946, p. 90.

(3) J. Pomey, *Rev. Inst. Fr. Pétrole et Ann. Comb. Liq.*, 12, 1957, p. 6-8.

(4) G. Dupont, R. Dulon et P. Quantin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 59.

(*Régie Nationale des Usines Renault.*)

RELATIVITÉ. — *Extension des formules de Franz-Kofink à la théorie de Dirac-Lichnerowicz.* Note (*) de MM. **Olivier Costa de Beauregard** et **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose d'étendre à la théorie de Dirac généralisée par M. A. Lichnerowicz les relations de Franz-Kofink et de calculer les divergences des tenseurs.

$$T_{\alpha\beta}=\bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma_\beta\psi,\qquad S_{\alpha\beta}=\bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma_\beta^*\psi. \tag{1}$$

1. *Rappel des équations de Dirac en Relativité générale d'après M. A. Lichnerowicz* [(1), (2)]. — *a.* Sur une variété espace-temps V_4 munie d'une métrique hyperbolique normale (dont la signature est +, —, —, —) et rapportée à des repères orthonormés, on définit une connexion riemannienne $c^\alpha_{\beta\rho}$ et une connexion spinorielle associée $\sigma^a_{b\rho}$:

$$\sigma^\alpha{}_{b\rho}=-\frac{1}{4}c^\alpha_{\beta\rho}\gamma_\alpha{}^a{}_r\gamma^{\beta r}{}_b. \tag{2}$$

Les indices spinoriels a, b, r prennent les valeurs 1, 2, 3, 4, les indices tensoriels α, β, ρ prennent les valeurs 0, 1, 2, 3.

Ces matrices γ^α vérifient les relations

$$\gamma^\alpha\gamma^\beta+\gamma^\beta\gamma^\alpha=-2\eta^{\alpha\beta}I\ (\eta^{00}=1\,;\ \eta^{11}=\eta^{22}=\eta^{33}=-1). \tag{3}$$

Leurs dérivées absolues sont nulles. Aux connexions $c^\alpha_{\beta\rho}$ et $\sigma^a_{b\rho}$ correspondent les tenseurs de courbure $R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}$ et $P^a{}_{b,\lambda\mu}$ liés par la relation

$$P^a{}_{b,\lambda\mu}=-\frac{1}{4}R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}\gamma_\alpha{}^{ar}\gamma^\beta{}_{rb}. \tag{4}$$

De (3) et de l'identité

$$R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}+R^\alpha{}_{\lambda,\mu\beta}+R^\alpha{}_{\mu,\beta\lambda}=0, \tag{5}$$

on déduit que

$$R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}\gamma^\lambda\gamma^\beta\gamma^\mu=0. \tag{6}$$

L'identité de Ricci appliquée aux spineurs ψ^a et φ_a donne

$$\Delta\psi^a=-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\psi^a+\frac{1}{4}R\psi^a,\qquad \Delta\varphi_a=-\nabla^\lambda\nabla_\lambda\varphi_a+\frac{1}{4}R\varphi_a. \tag{7}$$

Les équations de Dirac généralisées s'écrivent

$$\gamma^\alpha\nabla_\alpha\psi-\varepsilon\psi=0,\qquad \nabla_\alpha\bar{\psi}\gamma^\alpha+\varepsilon\bar{\psi}=0. \tag{8}$$

Il en résulte les équations de Klein-Gordon :

$$\Delta\psi-\varepsilon^2\psi=0,\qquad \Delta\bar{\psi}+\varepsilon^2\bar{\psi}=0. \tag{9}$$

2. *Les relations de Franz-Kofink généralisées* [(3), (4)]. — Posons

$$\gamma^{\rho\lambda\ldots\mu}=\gamma^\rho\gamma^\lambda\ldots\gamma^\mu.$$

si tous les indices ρ, λ, ..., μ sont différents, et

$$\gamma^{\rho\lambda\ldots\mu} = 0$$

si deux au moins des indices ρ, λ, ..., μ sont égaux.

Comme en théorie de Dirac, on déduit des équations (8) les deux systèmes de relations de Franz-Kofink généralisées :

$$\nabla_\alpha(\bar{\psi}\gamma^\alpha\psi) = 0, \tag{10}$$

$$\bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma^\alpha\psi + 2\varepsilon\bar{\psi}\psi = 0, \tag{10'}$$

$$\bar{\psi}[\nabla^\beta]\psi + \nabla_\alpha(\bar{\psi}\gamma^{\beta\alpha}\psi) - 2\varepsilon\bar{\psi}\gamma^\beta\psi = 0, \tag{11}$$

$$\nabla^\beta(\bar{\psi}\psi) + \bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma^{\beta\alpha}\psi = 0, \tag{11'}$$

$$\nabla^\lambda(\bar{\psi}\gamma^\beta\psi) - \nabla^\beta(\bar{\psi}\gamma^\lambda\psi) - \bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma^{\alpha\beta\lambda}\psi - 2\varepsilon\bar{\psi}\gamma^{\beta\lambda}\psi = 0, \tag{12}$$

$$-\bar{\psi}[\nabla^\beta]\gamma^\lambda\psi + \bar{\psi}[\nabla^\lambda]\gamma^\beta\psi + \nabla_\alpha(\bar{\psi}\gamma^{\alpha\beta\lambda}\psi) = 0, \tag{12'}$$

$$\nabla^\rho(\bar{\psi}\gamma^\star_{\rho\nu}\psi) + \bar{\psi}[\nabla_\nu]\gamma^\star\psi = 0, \tag{13}$$

$$\bar{\psi}[\nabla^\rho]\gamma^\star_{\rho\nu}\psi + \nabla_\nu(\bar{\psi}\gamma^\star\psi) - 2\varepsilon\bar{\psi}\gamma^\star_\nu\psi = 0, \tag{13'}$$

$$\bar{\psi}[\nabla_\rho]\gamma^{\star\rho}\psi = 0, \tag{14}$$

$$\nabla_\rho(\bar{\psi}\gamma^{\star\rho}\psi) - 2\varepsilon\bar{\psi}\gamma^\star\psi = 0. \tag{14'}$$

On a posé

$$\gamma^{\beta\lambda} = -\frac{1}{2}\varepsilon^{\beta\lambda\rho\mu}\gamma^\star_{\rho\mu}, \qquad \gamma^{\beta\lambda\rho} = -\varepsilon^{\beta\lambda\rho\nu}\gamma^\star_\nu, \qquad \gamma^{\alpha\beta\lambda\rho} = -\varepsilon^{\alpha\beta\lambda\rho}\gamma^\star \tag{15}$$

et l'on convient de désigner par $\nabla_{\underset{\leftarrow}{\alpha}}$ et $\nabla_{\underset{\rightarrow}{\alpha}}$ les opérateurs de dérivation covariante qui opèrent respectivement à gauche et à droite et par $[\nabla_\alpha]$ l'opérateur

$$[\nabla_\alpha] = \nabla_{\underset{\leftarrow}{\alpha}} - \nabla_{\underset{\rightarrow}{\alpha}}.$$

Les relations de Franz-Kofink qui portent un numéro non accentué possèdent une interprétation électrodynamique, les autres ont une interprétation dynamique.

3. *Divergence des tenseurs* $T_{\alpha\beta}$ *et* $S_{\alpha\beta}$. — *a*. En utilisant les identités (7) et les équations (9), on obtient d'après la définition (1) des tenseurs $T_{\alpha\beta}$ et $S_{\alpha\beta}$:

$$\nabla_\beta T^\beta{}_\alpha = 0, \tag{16}$$

$$\nabla_\beta S^\beta{}_\alpha = 0. \tag{17}$$

b. Les équations (12) et (12′) peuvent s'écrire

$$T^{\lambda\beta} - T^{\beta\lambda} = \varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}\nabla_\alpha(\bar{\psi}\gamma^\star_\mu\psi), \tag{18}$$

$$\varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}\bar{\psi}[\nabla_\alpha]\gamma^\star_\mu\psi = \nabla^\lambda(\bar{\psi}\gamma^\beta\psi) - \nabla^\beta(\bar{\psi}\gamma^\lambda\psi) - 2\varepsilon\bar{\psi}\gamma^{\beta\lambda}\psi. \tag{19}$$

Des relations (16) et (18) et de l'identité de Ricci, on déduit que

$$\nabla_\beta T^{\lambda\beta} = \varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}\nabla_\beta\nabla_\alpha(\bar{\psi}\gamma^\star_\mu\psi) = -\frac{1}{2}\varepsilon^{\alpha\beta\lambda\mu}\bar{\psi}\gamma^\star_\tau\psi R^\tau{}_{\mu,\beta\alpha}. \tag{20}$$

Il résulte alors de l'identité (5) que

$$\nabla_\beta T^{\lambda\beta} = 0. \tag{21}$$

c. Les équations (17) et (19) et l'identité de Ricci donnent

$$\nabla_\beta S^{\lambda\beta} = \frac{1}{2}\varepsilon^{\alpha\beta\rho\lambda} R_{\tau\alpha,\beta\rho}\bar{\psi}\gamma^\tau\psi - 2\varepsilon\nabla^\beta(\bar{\psi}\gamma^*_{\rho\beta}\psi)\eta^{\rho\lambda}. \tag{22}$$

De l'identité (5) et de la relation (13) il résulte alors que

$$\nabla_\beta S^{\lambda\beta} = 2\varepsilon\bar{\psi}[\nabla^\lambda]\gamma^*\psi. \tag{23}$$

d. Un calcul direct permet de montrer que $\nabla_\beta T^{\lambda\beta}$ est nul.

Les équations de Dirac et les identités de Ricci donnent

$$\nabla_\beta T^{\lambda\beta} = P^r{}_{a,\beta}{}^\lambda \bar{\psi}_r \gamma^{\beta a}{}_b \psi^b - \bar{\psi}_a \gamma^{\beta a}{}_b P^b{}_{r,\beta}{}^\lambda \psi^r$$

et, d'après (4) et (5), cette relation peut s'écrire

$$\nabla_\beta T^{\lambda\beta} = -\frac{1}{4} R^\lambda{}_{\alpha,\rho\beta}\bar{\psi}\gamma^\rho\gamma^\alpha\gamma^\beta\psi. \tag{24}$$

La relation (6) montre alors que le second membre de (24) est nul.

Pour toute solution (ψ, γ^α) des équations de Dirac (3) et (8), la divergence du tenseur symétrisé de Tétrode est donc nulle. Si l'on fait jouer à ce tenseur le rôle du tenseur d'impulsion-énergie dans le second membre des équations d'Einstein, les équations du mouvement ne peuvent plus être obtenues par la méthode du tenseur d'énergie puisque les équations de conservation résultent uniquement des équations de Dirac.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742.

(2) R. Potier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 939.

(3) W. Kofink, *Ann. Physik*, 30, 1937, p. 91-98.

(4) O. Costa de Beauregard, *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 151.

(*Théories physiques, Institut Henri Poincaré, Paris,* 5e.)

CAPILLARITÉ. — *Variation avec la température de la tension superficielle des solutions non électrolytiques.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Rappel des formules de Katayama-Guggenheim (liquides purs) et de Guggenheim (solutions non électrolytiques), donnant la variation de la tension superficielle en fonction de la température. Vérifications expérimentales.

On sait que, chez les liquides purs, la variation avec la température de la tension superficielle est donnée par la formule empirique de Katayama-Guggenheim :

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}}, \tag{1}$$

où T_c est la température critique du liquide. La littérature du sujet [1] indique que la fraction molaire du liquide, dans la couche superficielle, décroît avec la température. Cette décroissance, d'après la formule sus-mentionnée, est presque linéaire.

Dans le cas des solutions non électrolytiques, on peut utiliser une autre formule de Guggenheim [2] :

$$\gamma = \gamma_A + \nu k T \log \frac{x^{(i)}}{x^{\alpha}} + \nu l c \chi (1 - x^{(i)})^2 - (1 - x^{\alpha})^2 - \nu m c \chi (1 - x^{\alpha})^2, \tag{2}$$

où γ_A représente la tension superficielle du solvant; ν, c, χ, des coefficients spécifiques des forces intermoléculaires, $x^{(i)}$ la fraction molaire du solvant dans la couche superficielle et x^{α} la fraction molaire du solvant à l'intérieur du liquide.

Le nombre des molécules du solvant, situées dans l'unité de surface de la solution, est donné par

$$\Gamma_A = \nu(x^{(i)} - x^{\alpha}). \tag{3}$$

La formule (2) montre que la tension superficielle est une fonction linéaire de la température, dans les cas des solutions non électrolytiques. On peut supposer pourtant que la fraction molaire du solvant dans la couche superficielle, $x^{(i)}$, décroît elle aussi, en même temps que la température. Dans ce cas, il serait possible d'obtenir une variation non linéaire de γ avec la température.

Dans le cas d'un liquide pur, nous avons essayé de mesurer la variation de la tension superficielle de l'eau, en fonction de la température, entre 20 et 70°C. A ce propos, nous avons employé une méthode décrite antérieurement [3] qui consiste à déterminer la tension superficielle d'un liquide par la méthode de la goutte, tombant dans des conditions adéquates.

Toutes nos mesures ont été réalisées dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que la goutte tombante a été formée dans une atmosphère constituée par ses vapeurs saturantes, à la température de l'expérience. Le tableau suivant représente la variation de γ pour l'eau en fonction de la température.

Température (°C)	20	30	40	50	58	70
γ (dynes/cm)	73	70,8	68,7	66,5	65	62,6

Pour le domaine étudié, cette variation est linéaire.

En travaillant sur des solutions non électrolytiques de sucre dissous dans l'eau, nous avons obtenu le tableau suivant :

Fraction molaire ...	0	0,0088	0,0176	0,022	0,044
γ (dynes/cm)	73	73,2	73,5	73,6	74,9

Le tableau montre que la variation de γ en fonction de la fraction molaire, dans l'intervalle étudié, reste petite et presque linéaire, ce qui vérifie le fait déjà connu, d'après lequel les solutions des corps de grands poids moléculaires, déterminent une petite variation de la tension superficielle. Dans ce cas, de

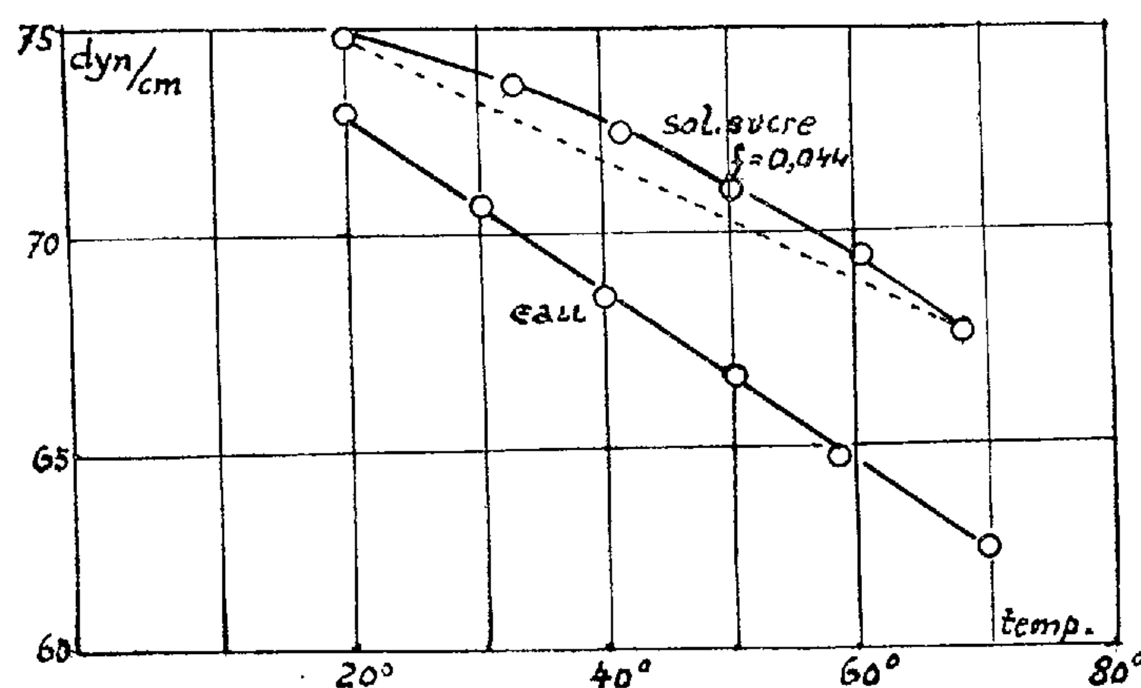
$$\frac{d\gamma}{dx^{\alpha}} = \nu(x^{(i)} - x^{\alpha})\left[-\frac{kT}{x^{\alpha}(1-x^{\alpha})} + 2c(l+m)\chi\right],$$

il résulte que si $d\gamma/dx^{\alpha} \sim 0$, la concentration de surface est presque égale à celle de l'intérieur du liquide. Ce résultat est propre aux solutions de grands poids moléculaires et aux fractions molaires suffisamment petites.

Nous avons mesuré aussi la variation de la tension superficielle d'une solution aqueuse concentrée de sucre (fraction molaire : 0,044), en fonction de la température (20-70°C). Les résultats des mesures sont insérés dans le tableau suivant :

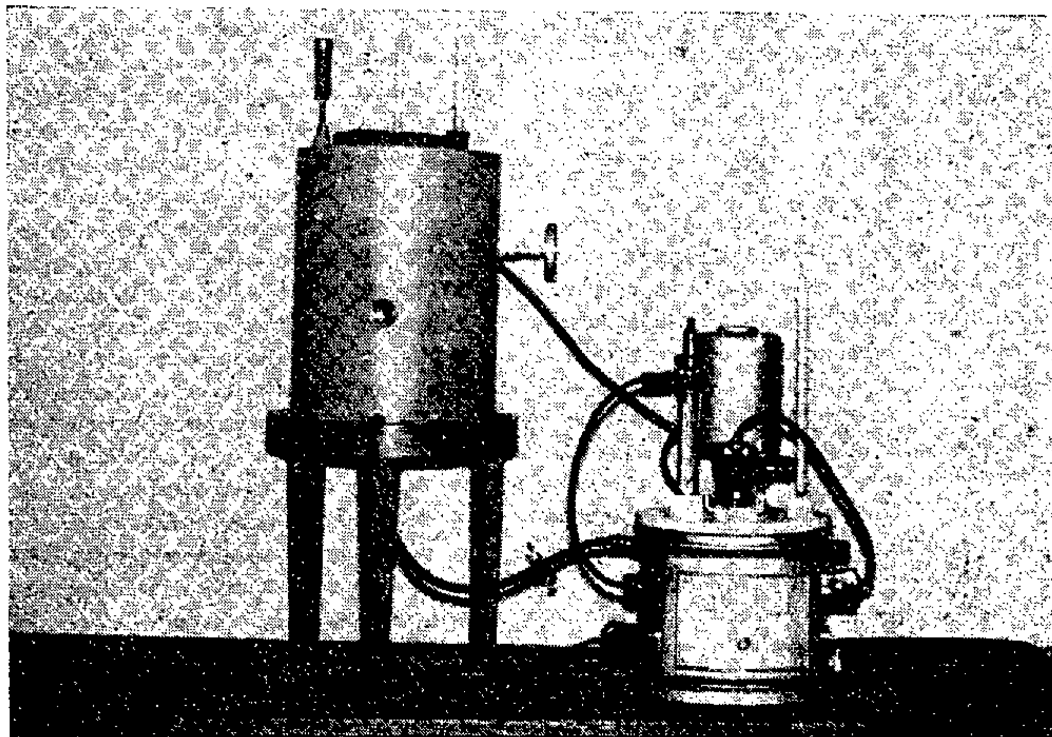
Température (°C)	20	31	41	50	60	69
γ (dynes/cm)	74,9	73,5	72,2	70,8	69,3	67,6

La variation de γ, figurée aussi dans le diagramme suivant, n'est pas linéaire, montrant une concavité nette vers l'axe des températures.



Elle est justifiée par la formule de Guggenheim, par la présence du logarithme de la fraction molaire, qui imprime une déviation de la linéarité de cette variation.

La photo suivante représente un aspect de notre dispositif de mesure, suivi du dispositif de réglage de la température.



(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) *Hand. Phys.*, 10, 1960, p. 256.

(2) *Ibid.*, p. 269.

(3) C. Sălceanu et H. Mc Cormick, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1278.

(*Université de Timisoara, Roumanie.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Étude de la constante diélectrique complexe de* $PbZrO_3$, *sous champ polarisant, entre* 370 *et* 520°K. Note (*) de MM. **Louis Goulpeau** et **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous signalons, dans la phase antiferroélectrique de $PbZrO_3$, la présence d'une bande d'absorption à température fixe (473°K) dont l'amplitude diminue par application d'un champ polarisant.

1. Selon le critère d'antiferroélectricité introduit par Takagi [1], l'application d'un champ électrique de polarisation à un échantillon antiferroélectrique provoque, d'une part, une augmentation du maximum de la constante diélectrique réelle ε', et, d'autre part, un abaissement de la température de transition. Souhaitant étudier expérimentalement les variations de ε'' sous champ appliqué pour un antiferroélectrique, nous avons choisi le zirconate de plomb, dont l'antiferroélectricité est déjà connue et étudiée.

Des mesures préliminaires, faites sur des échantillons en poudre n'ayant pas été concluantes (variations peu marquées de ε' et ε'' à la transition vers 497°K), nous avons préparé des céramiques par frittage d'un mélange des oxydes de base vers 1310°K, cette température relativement basse

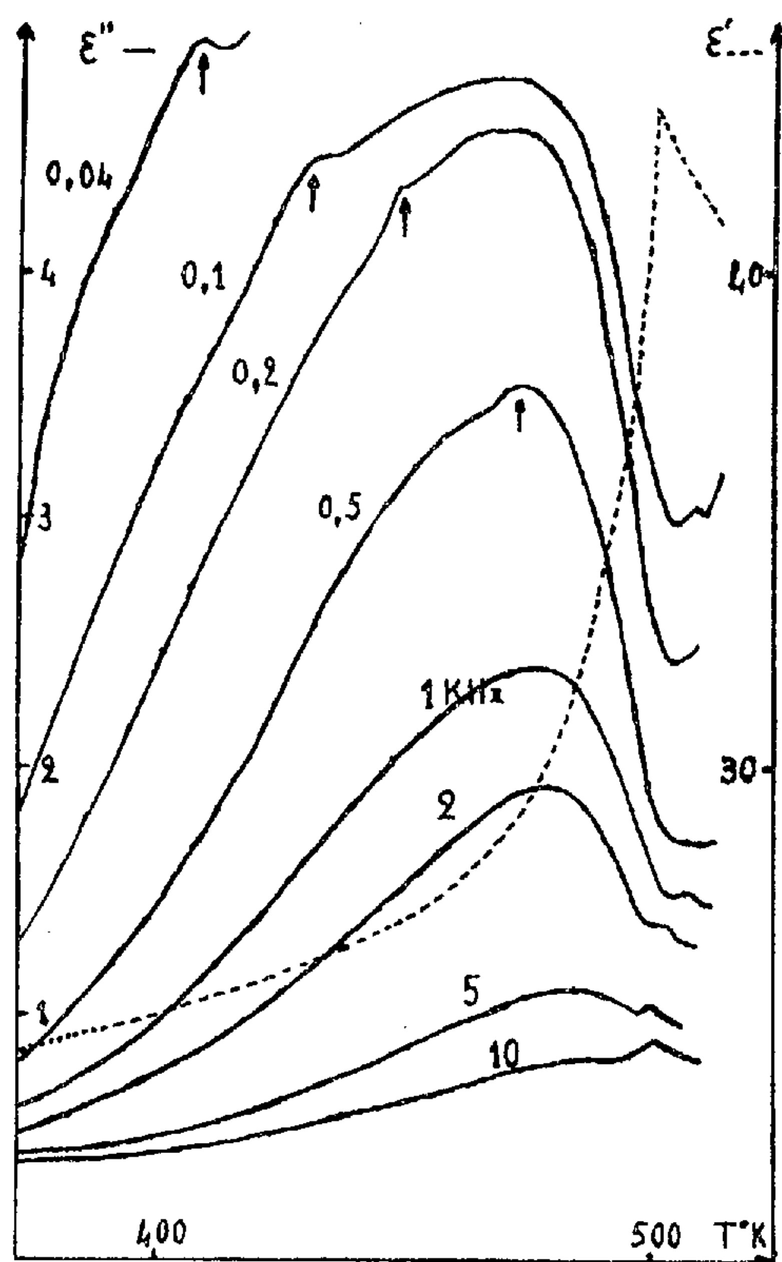


Fig. 1.

Fig. 2.

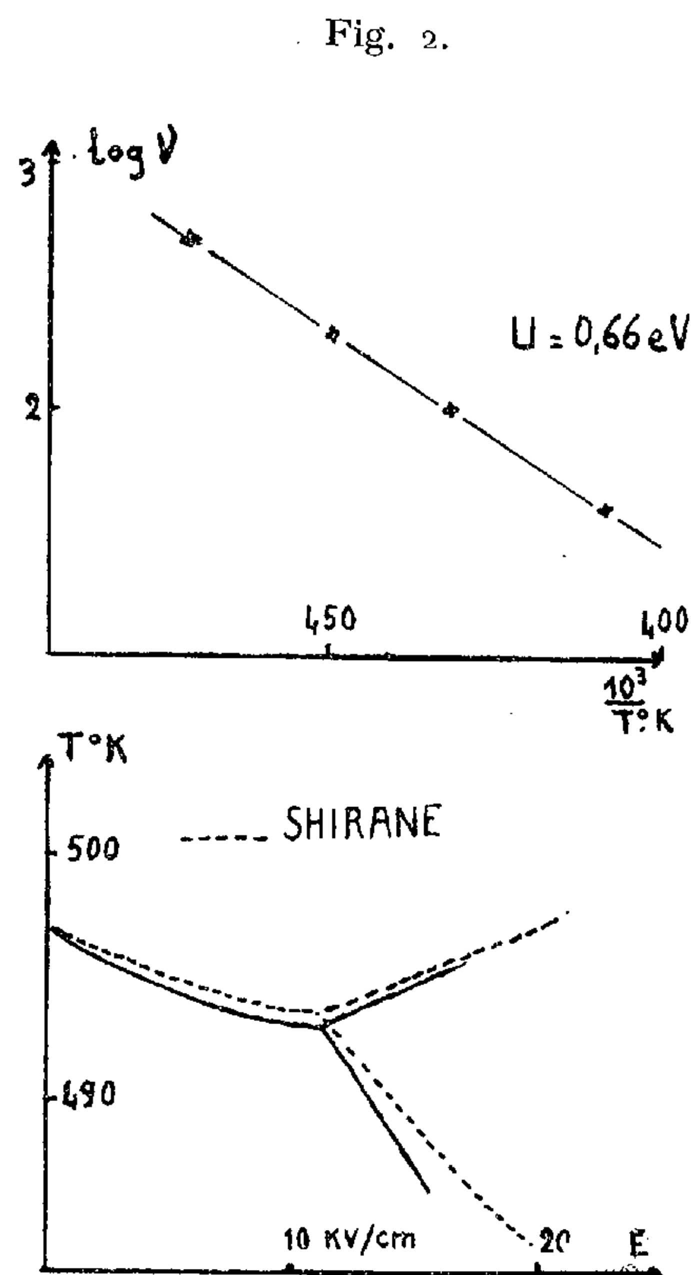


Fig. 3.

permettant d'éviter le départ d'oxyde de plomb volatil ([2]). Les faces de nos disques de céramique n'étaient pas métallisées, les électrodes étant appliquées par simple pression. Les mesures ont été faites à des fréquences s'échelonnant de 40 Hz à 10 kHz sous un champ alternatif de 60 V/cm, et en utilisant des champs polarisants variant de 0 à 15 kV/cm.

2. En l'absence de champ (*fig.* 1), nous avons obtenu des courbes $\varepsilon' = f(T)$ ne présentant qu'une dispersion infime selon la fréquence, avec une transition à 500°K en bon accord avec la température de Curie déjà signalée [([3]), ([4])].

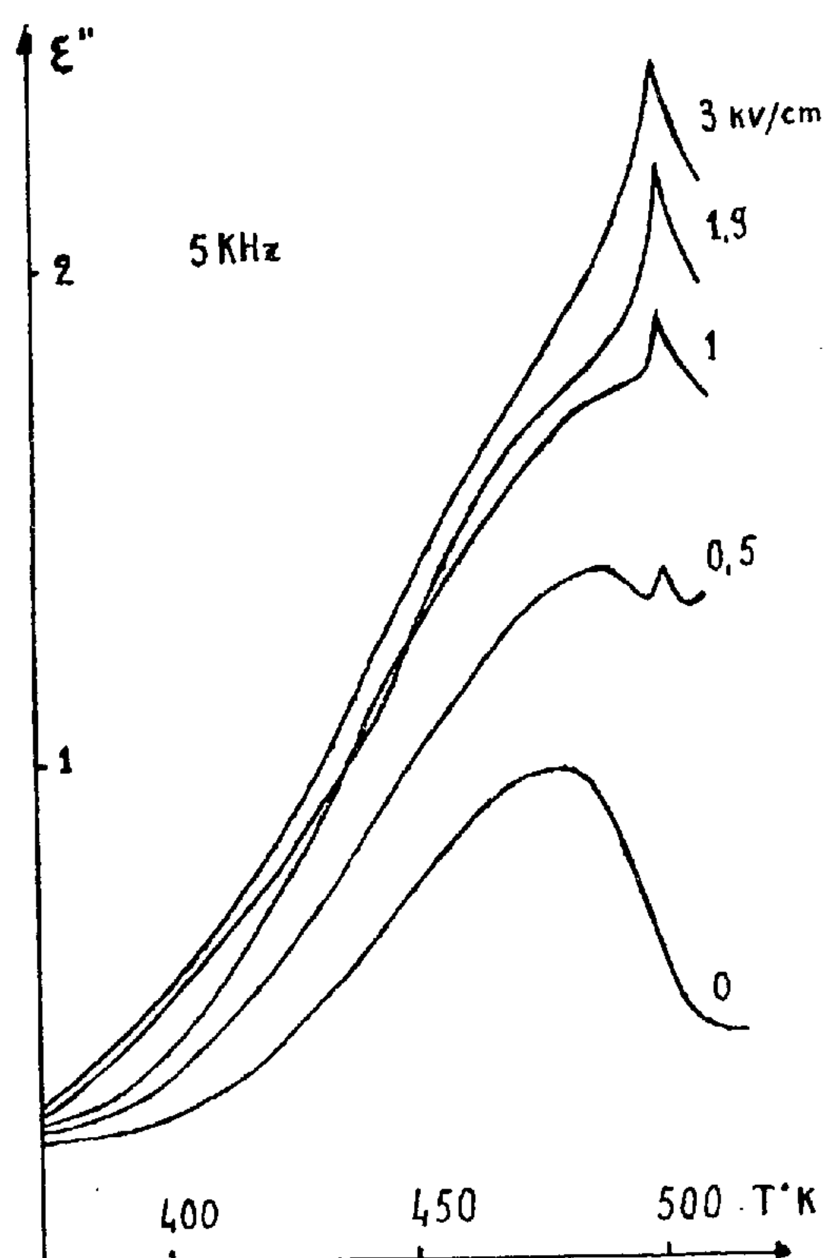


Fig. 4.

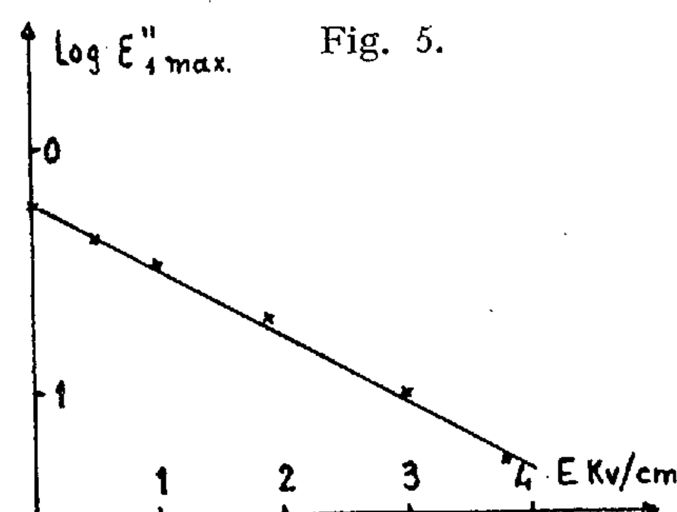


Fig. 5.

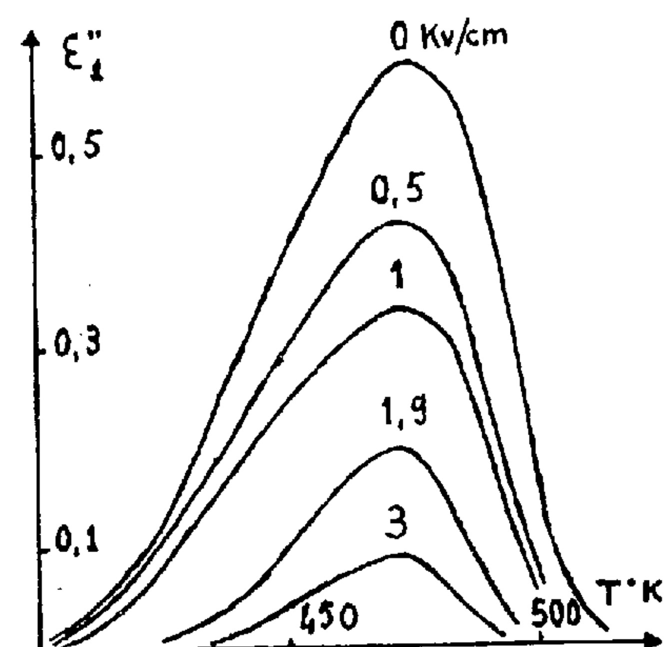


Fig. 6.

Les courbes $\varepsilon'' = f(T)$ présentent une petite anomalie au voisinage immédiat de la transition et une forte bande d'absorption à température fixe (473°K). L'amplitude de cette bande croît, lorsque la fréquence de mesure s'abaisse. Ce type de bande d'absorption n'avait jusqu'ici été signalé que pour des corps ferroélectriques ([5]).

Superposée à cette bande d'absorption, une bande de relaxation apparaît pour les basses fréquences (marquée d'une flèche sur les courbes), son énergie d'activation (U = 0,66 eV) (*fig.* 2) est comparable à celles trouvées déjà pour d'autres corps de la famille des ABO_3 ([5]).

3. Sous champ polarisant, nous avons observé un déplacement de la température de transition T_0, conforme aux résultats donnés par

Shirane ([6]) (*fig.* 3). Des phénomènes de vieillissement ne nous ont pas permis de vérifier avec certitude à toutes les fréquences, la variation du maximum de ε'' à la transition.

Par contre, la courbe $\varepsilon'' = f(T)$ se modifie profondément (*fig.* 4), même pour des valeurs faibles du champ polarisant. L'anomalie à la transition croît très rapidement en fonction de ce champ, alors que la bande d'absorption à température fixe diminue jusqu'à ne plus être détectable sous 5 kV/cm. Le phénomène est très marqué et ne semble dépendre ni de la fréquence ni du temps. Un lissage approximatif de ces courbes nous fournit la représentation de la figure 5 où ε''_1 se rapporterait à la bande d'absorption seule. L'amplitude de son maximum serait alors convenablement représentée par une loi empirique de la forme

$$(\varepsilon''_{1\,\max})_E = (\varepsilon''_{1\,\max})_0 \exp\left(-\frac{E}{a}\right), \qquad \text{avec} \quad (\varepsilon''_{1\,\max})_0 = 0{,}6 \qquad \text{et} \qquad a = 1{,}55\ \text{kV/cm},$$

E étant le champ polarisant.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) Y. TAKAGI, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 315-324.

([2]) G. A. SMOLENSKI, *J. Tech. Physik. U. R. S. S.*, 20, 1950, p. 157 cité dans : H. B. SACHSE, *Ferroelectrika*.

([3]) G. SHIRANE, E. SAWAGUCHI et Y. TAKAGI, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 333-339.

([4]) S. LE MONTAGNER, *Thèse*, Paris, 1957.

([5]) F. LASBLEIS, A. LE TRAON et P. SAUVAGET, *Arch. Sc.*, 10, 1957, p. 21-25.

([6]) G. SHIRANE, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 219-227.

(*Laboratoire de Physique-Ferroélectricité, Faculté des Sciences, Rennes.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Un nouveau type de focalisateur pour ondes millimétriques.* Note (*) de MM. **Jacques Bled** et **Arsène Risbourg**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose le principe d'un type nouveau de focalisateur pour ondes millimétriques. Il s'agit d'un réseau déphaseur à zones circulaires réalisant sur son ouverture une distribution de champ qui détermine un rayonnement suivant un faisceau extrêmement étroit. Sa théorie est basée sur la notion des zones de Fresnel.

Extension de la théorie des zones de Fresnel. — Tenant compte des différences d'ordre géométrique entre le domaine des radiations visibles et celui des ondes millimétriques et introduisant le caractère vectoriel du rayonnement électromagnétique, nous avons établi que le rayonnement émis dans la direction de son axe par une ouverture circulaire, illuminée par une source primaire distante de a et rayonnant suivant un diagramme D (θ) supposé de symétrie circulaire, pouvait s'exprimer par la somme des contributions de N zones contenues dans l'ouverture, définies par l'intersection du plan de l'ouverture avec une famille de sphères centrées sur la source et de rayon $a + n\,(\lambda/2)$:

$$(\mathrm{E})_{\mathrm{N}} = \mathrm{E}(0)\sum_{n=1}^{\mathrm{N}}(-1)^{n-1}\cos\theta_n\,\frac{2\,\mathrm{K}(\theta_n)}{\pi}\,\mathrm{D}(\theta_n),$$

K (θ_n) représente la valeur de l'intégrale elliptique de première espèce complète, pour la valeur θ_n correspondant à l'angle sous lequel est vu de la source le rayon moyen de la $n^{\text{ième}}$ zone.

Réseaux diélectriques déphaseurs à zones circulaires (*R. Z. D.*). — Dans un premier stade, nous avons utilisé des réseaux à zones suppressives (R. Z. S.) analogues dans leur principe aux réseaux de Soret du spectre visible, réalisés par la technique des circuits imprimés. Les zones paires restant seules opaques.

La condition d'équiphasage est réalisée mais une partie du rayonnement incident reste inutilisée.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons imaginé le réseau déphaseur à zones circulaires (R. Z. D.) dont le principe est nouveau à notre connaissance. Il est constitué (*fig.* 1) par une plaque d'un matériau diélectrique à faibles pertes où les zones impaires ont une épaisseur e et les zones paires l'épaisseur $e + h = e + [\lambda/2\,(\nu - 1)]$ (ν, indice de réfraction du diélectrique).

Le rayonnement correspondant à celles-ci subit donc un déphasage de π. Le plan d'onde à la sortie du réseau est équiphase. De plus la surface entière du réseau participe au rayonnement.

Gain et diagramme du rayonnement (*fig.* 2, 3, 4). — Les réseaux ont un diamètre de 27 λ ($\lambda = 9$ mm) et sont placés à 140 mm (N = 10 zones) de l'embouchure d'un guide circulaire.

	R. Z. 3 S.	R. Z. 4 D. Plan H.	R. Z. 4 D. Plan E.
Gain	24 dB	29,5 dB	
Largeur du lobe central à mi-puissance	3°	2,6°	2°
Niveau des lobes secondaires	—16,5 dB	—18,5 dB	—19,2 dB

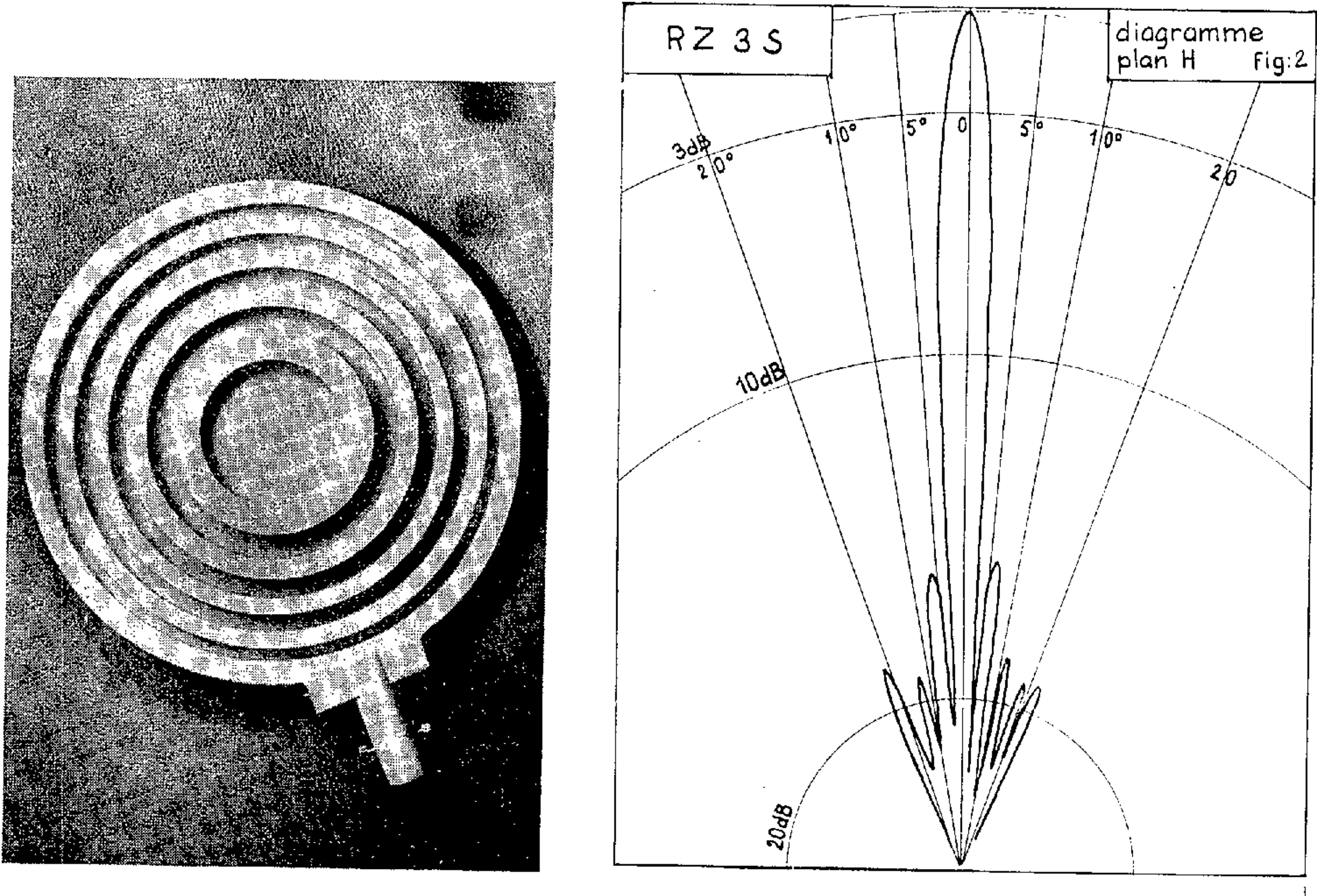


Fig. 1.

Calcul du gain. — La théorie établie permet le calcul du gain des réseaux à partir des caractéristiques de la source primaire :

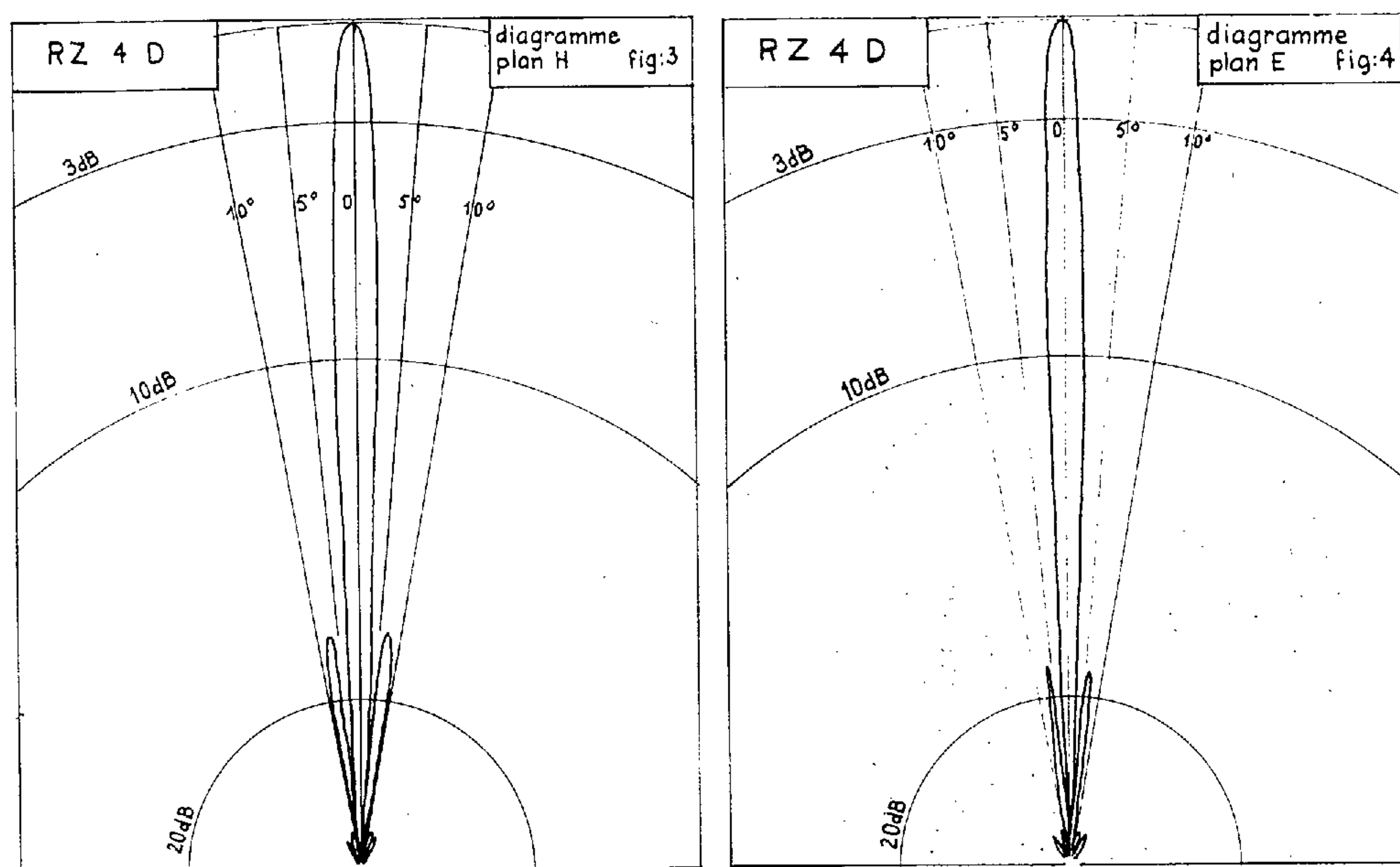
$$G = \frac{\Gamma\left[\sum_{1}^{N}\frac{|E_n|}{E_1} + (-1)^{N-1}\frac{1}{2}\frac{|E_N|}{E_1}\right]^2}{\left[\sum_{1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{|E_n|}{E_1}\right]^2},$$

où Γ désigne le gain de la source primaire avec la notation

$$|E_n| = E(0)\cos\theta_n \frac{2K(\theta_n)}{\pi} D(\theta_n),$$

nous obtenons pour R. Z. 4 D. la valeur de 30,4 dB (gain mesuré : 29,5 dB) et par un calcul analogue pour le R. Z. 3 S. la valeur de 24,3 dB (gain mesuré : 24 dB).

Amélioration des performances. — La concordance entre les valeurs de gain mesurée et calculée permet de considérer la méthode de calcul employée comme une base valable pour la détermination systématique des caractéristiques optimales des réseaux déphaseurs. Nous poursuivons actuellement cette étude [1].



Application aux ondes plus courtes. — L'efficacité des réseaux diélectriques déphaseurs à zones circulaires en 9 mm, la facilité de réalisation, l'absence de pertes diélectriques notables, la possibilité d'utiliser des sources primaires simples (embouchure d'un guide) nous conduisent à envisager leur emploi à la bande des 2 mm.

(*) Séance du 23 juillet 1962.
(1) J. BLED, *Thèse*, 3e *cycle* (sous presse).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Instabilité et amortissement dans un système faisceau-plasma.* Note (*) de MM. **Claude Étievant** et **Mario Perulli**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans un système faisceau-plasma, une stabilité complète des ondes électrostatiques, a été observée pour des distances de Debye supérieures à une certaine valeur critique ($\lambda_d \sim 2$ mm). Cette stabilité paraît pouvoir être interprétée comme une manifestation de l'effet Landau. L'analyse de la distribution de vitesse du faisceau a mis en évidence un élargissement en corrélation avec l'apparition des instabilités électrostatiques. Pour des densités de plasma très supérieures à 10^8 el/cm^3, l'interaction est très importante et conduit dans certains cas à une suppression complète du pic de la distribution de vitesses du faisceau.

Il a été montré théoriquement par de nombreux auteurs [(1) par exemple], que l'interaction électrostatique d'un faisceau d'électrons traversant un plasma s'accompagne d'un ralentissement et d'un élargissement de la distribution de vitesses du faisceau. Parmi les premières mesures de cette perturbation de la distribution de vitesses, figurent celles publiées par Fainberg (2) qui a observé dans un plasma de 8.10^{10} el/cm^3 un ralentissement de l'ordre de 12 % sur un faisceau de 26 keV. Dans l'expérience décrite ci-dessous, en présence de champ magnétique, d'importantes perturbations ont également été mesurées avec des densités de plasma encore beaucoup plus faibles (10^8 à 10^9 el/cm^3).

1. Dispositif expérimental (*fig.* 1). — L'enceinte I qui abrite le canon à électrons est maintenue sous vide poussé ($P \sim 10^{-5}$ tor) pendant la production du plasma.

— La chambre d'interaction (enceinte II) est remplie d'hydrogène ($P < 10^{-3}$ tor) et l'ionisation du gaz est produite par le faisceau.

Le diamètre du faisceau est $\varnothing = 1$ cm et la longueur de la colonne de plasma est $L = 80$ cm. La paroi métallique de la chambre II est à 6 cm de l'axe. Un champ magnétique variable de 0 à 1000 Oe est créé parallèlement à la direction du faisceau.

Deux cavités résonnantes (9 000 et 6 000 Mc, mode TM 020), disposées aux extrémités de la colonne de plasma, permettent de mesurer la densité électronique par la méthode du « glissement de fréquence ». Une sonde de Langmuir permet de mesurer la température électronique du plasma et de déceler les ondes excitées dans le plasma.

— L'enceinte III abrite l'analyseur électrostatique d'énergie. Une faible fraction du faisceau ($\varnothing = 3$ mm) pénètre dans un système d'électrodes portées à une tension négative V de façon à repousser les électrons du faisceau. La mesure de la densité de courant J qui traverse cette « barrière électrostatique », permet de remonter à la fonction de distribution du faisceau par la relation $f(v) = (m/e)(dJ/dV)$.

2. Résultats. — Une zone de stabilité a été observée dans le cas de plasmas peu denses et les instabilités électrostatiques n'ont pu être excitées que lorsque la densité électronique dépassait une valeur critique notablement plus élevée que la densité du faisceau ($n_e > 10^8$ el/cm^3, $n_f \simeq 10^7$ el/cm^3). Les très faibles densités électroniques correspondant à la zone de stabilité ont été obtenues lorsque la pression du gaz neutre était très basse ($P \simeq 10^{-4}$ tor), simultanément les mesures de sondes

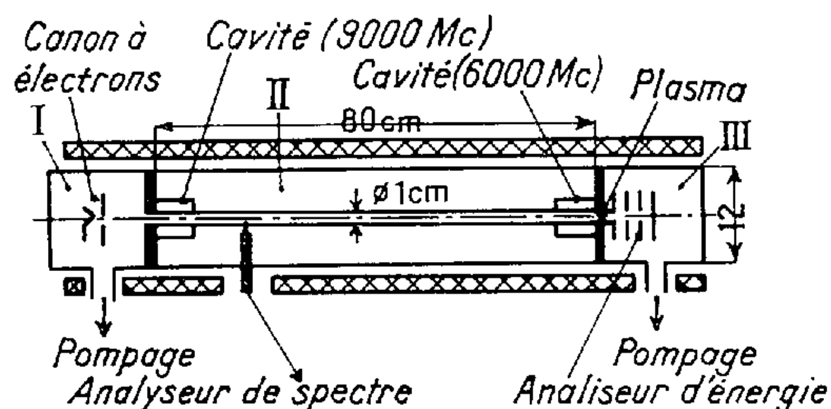


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

révélaient une température électronique très élevée (10 à 100 eV). Dans la zone de stabilité, aucune fréquence instable n'était détectée à l'aide des sondes de Langmuir et l'examen de la fonction de distribution du faisceau ne révélait aucun élargissement appréciable.

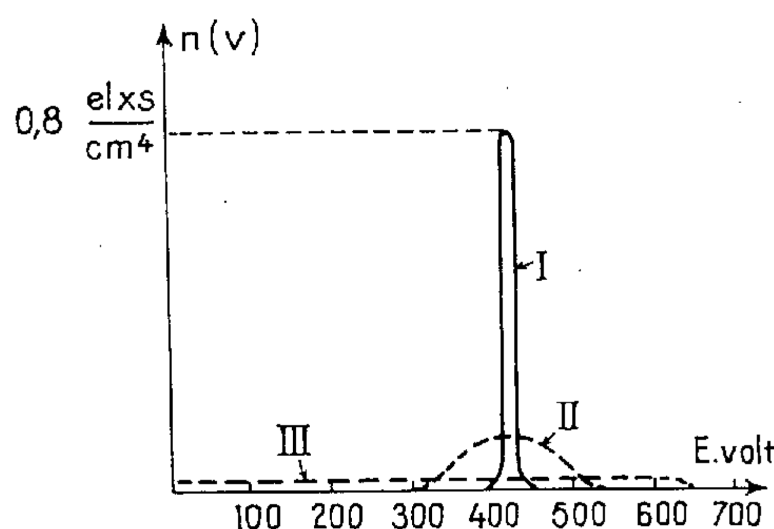


Fig. 2. — Relevés de fonctions de distribution du faisceau.
I, pas de plasma ou régime stable;
II, avec plasma au voisinage de la zone stable (expérience n° 1);
III, avec plasma dense ($n_e = 1,3.10^9$ el/cm^3).

— Pour des densités électroniques notablement supérieures, une situation très violemment instable a été observée. Celle-ci se traduisait par l'excitation spontanée dans le plasma d'oscillations dont le spectre présentait un grand nombre de raies situées de part et d'autre de la fréquence plasma. Simultanément l'analyseur d'énergie révélait qu'une partie du faisceau était fortement ralentie, une autre accélérée jusqu'à des énergies pouvant atteindre environ le double de l'énergie initiale (courbe 3).

— En maintenant la densité électronique au voisinage de la « zone stable », il a été possible de créer une situation instable n'entraînant que

de faibles perturbations de la fonction de distribution du faisceau (interaction linéaire). Le tableau I donne les conditions expérimentales de mesures effectuées dans cette zone marginale. Dans ces conditions, la température électronique T_e était de l'ordre de 7 à 8 eV. La théorie des ondes électrostatiques prévoit un maximum d'instabilité au voisinage de la fréquence propre du plasma, ce que vérifient les résultats ci-dessous.

Expérience n°	E (V) ±5%.	B_z (Oe) ±5%.	$n_e + n_f$ (el/cm³) ±50%.	n_f (el/cm³) ±10%.	Pression gaz neutre (tor) ±15%.	$(\Delta E)_V$ (V) ±10%.	$(\Delta E)_P$ (V) ±10%.	F_P (Mc) ±25%.	F_i (Mc) ±2%.
1.....	420	290	$2,5.10^8$	$0,93.10^7$	$1,15.10^{-3}$	10	90	140	120
2.....	850	300	2,9 »	2,4 »	$7 .10^{-4}$	10	39	155	165
3.....	950	290	2 »	2,2 »	4,7 »	10	47	130	141
4.....	420	480	1,6 »	1,1 »	3,8 »	10	27	115	125
5.....	850	390	4,4 »	2,8 »	7 »	10	50	190	192
6.....	500	770	2 »	1 »	3,4 »	7	20	130	130

Notations : E, énergie du faisceau; B_z, champ magnétique; $(\Delta E)_P$, $(\Delta E)_V$, largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution du faisceau avec et sans plasma; F_P, fréquence propre du plasma déduite des mesures de densité électronique; F_i, fréquences instables observées.

Conclusions. — Il a été vérifié par le calcul que les sections efficaces de collisions binaires avec les molécules du gaz neutre sont insuffisantes pour expliquer les élargissements observés. Dans les conditions du tableau I, les collisions élastiques n'entraîneraient en effet qu'un élargissement $\Delta E/E \leq 2.10^{-4}$ et les collisions inélastiques (ionisation) : $\Delta E/E \leq 10^{-3}$. De même, la force de « friction dynamique » traduisant l'effet des collisions sur les électrons et les ions du plasma (*cf.* Spitzer, *Physique des gaz ionisés*), conduirait, dans le cas de nos très faibles densités électroniques ($n_e \simeq 10^8$ el/cm³) à un ralentissement encore plus faible. De plus, un mécanisme de collision binaire dans un plasma froid ne serait pas en mesure de justifier l'accélération d'une fraction importante du faisceau (courbes II et III). Seule peut être retenue l'explication faisant appel à l'interaction du faisceau, avec le champ électrique longitudinal des ondes excitées dans le plasma.

Comme l'a fait Kofoid [3], il paraît possible d'attribuer l'existence d'une zone de stabilité à un amortissement du « type Landau ». La stabilité apparaît en effet lorsque la distance de Debye du plasma dépasse une valeur critique en accord avec le critère de stabilité électrostatique en géométrie finie prévu par Harrison [4].

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) Karchenko et coll., *Zh. Exper. Theor. Fiz.*, 38, 1960, p. 685.

(2) Fainberg et coll., *Énergie atomique* (trad. C. E. A.), 11, n° 6, décembre 1961.

(3) Kofoid, Salzbourg, 3, 1961, p. 169.

(4) Harrison, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962.

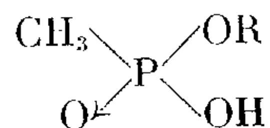
SPECTROSCOPIE. — *Étude par spectrographie infrarouge des monoesters de l'acide méthylphosphonique.* Note de M. **Jean Quinchon**, Mlle **Maryvonne Le Sech** et M. **Eustache Gryszkiewicz-Trochimowski**, présentée par M. Jean Lecomte.

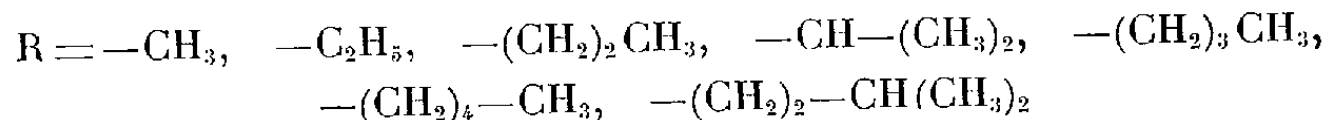
L'étude par spectrographie infrarouge des monoesters de l'acide méthylphosphonique permet de conclure à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire intense, perturbant l'équilibre électronique de toute la molécule.

Les monoesters de l'acide méthylphosphonique ont été décrits dans une publication récente [1]; leur étude, par spectrographie infrarouge, permet d'obtenir quelques indications sur leur structure moléculaire.

Les spectrogrammes infrarouges ont été tracés dans le domaine compris entre 660 et 4 000 cm^{-1} sous forme de film liquide du produit pur entre lames de bromure de potassium, avec un appareil Perkin-Elmer 21, à double faisceau, équipé d'un prisme en chlorure de sodium.

Nous publierons ailleurs les positions des principales bandes d'absorption relevées sur les sept produits étudiés :





R = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-(CH_2)_2CH_3$, $-CH-(CH_3)_2$, $-(CH_2)_3CH_3$, $-(CH_2)_4-CH_3$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)_2$

Les résultats essentiels sont les suivants, par comparaison avec les spectrogrammes des diesters précédemment décrits [2].

1. *Vibrations de déformation du groupement* CH_3. — *La vibration asymétrique* se situe à peu près à la fréquence moyenne indiquée par Bellamy [3] : 1 460 à 1 470 cm^{-1}, donc sans le déplacement constaté dans les diesters. Cette bande est d'intensité moyenne, quelquefois dédoublée.

La vibration symétrique, au contraire, donne naissance, comme dans les diesters, à une bande intense et étroite, déplacée à 1 312 cm^{-1}, avec une grande constance de position de cette raie dans les sept dérivés étudiés.

Le remplacement d'un groupement alkyle par un hydrogène apporte donc une modification certaine dans la structure électronique particulière du groupement méthyle lié directement au phosphore.

2. *Vibration de valence de la liaison* P-C. — Cette vibration donne naissance à une bande, variable en intensité et en position dans la région 700-730 cm^{-1}; comme dans les diesters, il est remarquable de constater que sa fréquence diminue, corrélativement à son intensité, quand le groupement alcoyle s'alourdit (du moins en chaîne droite).

3. *Vibrations de valence du groupement* P-O-(C) *et plus particulièrement de la liaison* P-O. — *La vibration symétrique* donne probablement naissance,

comme dans les diesters, à une bande assez intense et aiguë vers 750-810 cm^{-1} avec une variation semblable à celle de la bande P-C.

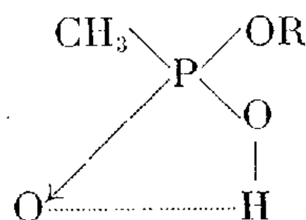
La vibration asymétrique se situerait vers 1 000 cm^{-1}, donc au voisinage de la zone indiquée par Ketelaar (4) pour de nombreux esters des acides phosphorique et phosphoreux.

Le remplacement d'un groupement alcoyle par un hydrogène semble diminuer l'intensité du phénomène d'interaction entre les deux liaisons P-O signalé pour les diesters (2) à l'exemple des phosphates [Maarsen (5)] : l'écart entre les fréquences de vibration symétrique et asymétrique ne serait plus que de l'ordre de 200 cm^{-1} (au lieu de 350 cm^{-1} dans les diesters); on retrouverait ainsi une interaction semblable à celle des phosphates.

4. *Vibration de valence* P → O. — A cette vibration est imputable une bande intense et large, située entre 1 200 et 1 220 cm^{-1}, donc beaucoup plus bas que pour les diesters : cet abaissement de fréquence, qui correspond aux indications théoriques de la règle de Bell (6), est caractéristique d'une liaison hydrogène de complexation (par analogie avec les résultats classiques obtenus sur le groupement C=O).

5. *Vibrations du groupement* OH. — Tous les spectrogrammes présentent deux bandes d'absorption diffuses, dont les maximums, situés vers 2 600 et 2 260 cm^{-1}, sont caractéristiques des vibrations de valence d'un oxhydrile fortement lié. Corrélativement, l'absorption intense large située vers 1 675 cm^{-1} serait attribuable à la vibration de déformation de ce même groupement, confirmant l'existence d'une forte liaison hydrogène.

Conclusion. — Il existe donc une liaison hydrogène intense intramoléculaire entre l'oxhydrile et le groupement phosphoryle :



Le déplacement correspondant des électrons conduit, d'une part, à une modification du groupement CH_3 (avec diminution probable de la charge électronique du carbone, selon un mécanisme encore obscur); d'autre part, à une libération relative des deux liaisons P-O.

(1) E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, J. QUINCHON et Mlle M. BOUSQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1962 (sous presse).

(2) J. QUINCHON, Mlle M. LE SECH et E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 169.

(3) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, Londres, 1956.

(4) J. A. A. KETELAAR et H. R. GERSMANN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 1959, p. 190-198.

(5) J. W. MAARSEN, M. C. SMIT et J. MATZE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 713-728.

(6) J. V. BELL, T. HEISLER, H. TANNENBAUM et J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5185-5189.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Susceptibilité diamagnétique propre des éléments de la matière. Éléments caractérisés par leurs spins compensés des électrons s des couches externes* (1 *à* 6). Note de M[lle] **Rose Aynard**, transmise par M. Louis de Broglie.

Le diamagnétisme est une propriété intérieure à l'atome, donc appartenant à tous les éléments de la matière, mais seuls les éléments à structures symétriques possèdent un diamagnétisme mesurable quoique toujours de valeur assez faible.

On montre que le diamagnétisme dépend du moment orbital vectoriel, mais c'est par le moment résultant de spins compensés ou non que se sépare le diamagnétisme du paramagnétisme dans la plupart des cas. Théoriquement, la mécanique ondulatoire permet le calcul de la susceptibilité diamagnétique des ions libres et de quelques atomes neutres dont les structures sont simples. Récemment, Courty a donné une méthode sur ces mêmes bases, mi-théoriques, mi-empiriques, pour calculer la susceptibilité diamagnétique des atomes libres. Il part de la formule de Van Vleck (*a*) et donne (*b*)

$$(a)\quad \chi_A = \frac{Ne^2}{mc^2}\sum_n r^2, \qquad (b)\quad -10^6\chi_{cm^{-3}} = \frac{K}{(Z-\sigma_m)^2}.$$

K est donné par Courty [1] pour chaque catégorie d'électrons. σ_m remplace la constante d'écran de Slater et est calculée différemment. Ces calculs entraînent quelques difficultés notamment pour le choix des constantes d'écran.

Par ailleurs, on sait qu'il a été observé une périodicité de la susceptibilité diamagnétique avec le nombre atomique Z, analogue à celle relative au volume atomique en fonction de Z représentée par Lothar Meyer [2].

Compte tenu de ce fait expérimental et en reprenant ma propre classification des éléments de la matière [3] je considère que la susceptibilité diamagnétique des éléments considérés (éléments des séries chimiques dites principales de la classification périodique) varie en fonction du remplissage successif des couches externes (de 1 à 6) croissant en raison de leurs spins compensés (électrons *s* couplés sur les couches successives).

J'ai ainsi défini une susceptibilité diamagnétique propre rapportée au nombre d'électrons couplés de chaque élément considéré et telle que

$$(1)\qquad \chi_e = \chi_A \cdot 10^{-6}/n\,(2s)$$

et une fonction

$$(2)\qquad \mathrm{Log}\,\chi_e = \mathrm{Log}\,\chi_A \cdot 10^{-6}/n\,(2s) = f(s+p)$$

variant en fonction de la croissance des électrons $(s+p)$ sur les couches successives.

TABLEAU I.

Z.	$X = s + p$.	n.	$\chi_{e\,calc}.10^{-6}$, $\chi_{e\,exp}.10^{-6}$.	Z.	$X = s + p$.	n.	$\chi_{e\,calc}.10^{-6}$, $\chi_{e\,exp}.10^{-6}$.
5........	5	4	0,62 0,62	6........	6	4	0,49 0,49
13........	13	6	0,38 ?	14........	14	6	0,14 0,14
31........	21	8	0,33 0,32	32........	22	8	0,105 0,105
49........	29	10	0,56 0,56	50........	30	10	0,32 0,32
81........	37	12	0,249 0,249	82........	38	12	0,18 0,12
7........	7	4	0,34 ?	8........	8	4	0,155 ?
15........	15	6	0,86 0,86	16........	16	6	0,48 0,48
33........	23	8	0,316 0,316	34........	24	8	0,31 0,32
51........	31	10	0,85 0,81	52........	32	10	0,31 0,31
83........	39	12	1,31 1,34	84........	40	12	0,46 ?
				2........	2	2	0,46 0,46
9........	9	4	0,32 ?	10........	10	4	0,334 0,334
17........	17	6	0,57 0,57	18........	18	6	0,43 0,55
35........	25	8	0,315 0,320	36........	26	8	0,350 0,344
53........	33	10	0,350 0,350	54........	34	10	0,334 0,334
85........	41	12	0,498 ?	86........	42	12	1,90 ?

n, nombre d'électrons couplés.

En appelant χ et χ' la même fonction mais de courbure opposée, j'obtiens entre les différentes séries (de 1 à 6) et d'une série à l'autre différant entre elles de 1 p, la relation suivante :

$$\prod_{n=0}^{2} \frac{(\chi\chi')_{2n+2}}{(\chi\chi')_{2n+1}} = e^{2\frac{\sqrt{3}}{3}\cdot 10^{-3}X^2+0,159}. \tag{3}$$

On a $X_{2n+2} - X_{2n+1} = 1$. L'expression ci-dessus tend en définitive vers

$$e^{0,159} = 0,49.$$

On peut écrire finalement l'expression (3) sous la forme

$$\prod_{n=0}^{2} \frac{(\chi\chi')_{2n+2}}{(\chi\chi')_{2n+1}} = \frac{1}{2}\frac{\mu_B}{\mu_B} \qquad (\mu_B,\ \text{magnéton de Bohr}).$$

Les valeurs des susceptibilités diamagnétiques ont été calculées à partir des relations (1), (2) et (3) et consignées au tableau I ainsi que les valeurs expérimentales récentes (4).

(1) COURTY, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 233.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2683.
(3) R. AYNARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2165.
(4) *Constantes sélectionnées*, U. I. C. P. A., 1957.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Réfraction moléculaire de paraffines normales, ramifiées et halogénées.* Note de M. **Claude Clément**, présentée par M. Paul Pascal.

Les réfractions moléculaires d'un certain nombre de paraffines normales, ramifiées, et halogénées ont été mesurées à 25°C et pour une longueur d'onde de 5 460 Å. Les modules de réfraction moléculaire des liaisons atomiques C—C, C—H, C—F, C—Cl, C—Br et C—I ont été calculées à partir des valeurs précédentes.

Dans le cadre d'une étude générale des réfractivités des molécules organiques, les réfractions moléculaires d'un grand nombre de paraffines ont été mesurées pour deux longueurs d'onde 5 893 et 5 460 Å (tableau I). La pureté des composés étudiés a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur. Le taux d'impureté est faible, quelques pour-cent dans les plus mauvais cas; il est essentiellement constitué par des isomères du composé étudié, de même réfraction moléculaire. Les indices de réfraction et la densité ont été mesurés à 25° ± 0,1°C dans le même bain thermostaté. Ces valeurs expérimentales ont permis de calculer les modules de réfraction moléculaire des liaisons C—C, C—H, C—F, C—Cl, C—Br, C—I (tableau II). Les réfractions moléculaires obtenues pour les deux longueurs d'onde sont évidemment voisines. Pour $\lambda = 5\,893$ Å l'accord avec les valeurs données par Denbigh est excellent (colonnes 2 et 3) [1]. Dans la colonne 4 du tableau I, ont été portées les réfractions moléculaires calculées à partir de ces modules. Les écarts entre les chiffres des colonnes 1 et 4 sont toujours faibles. Cette étude confirme, avec une très bonne précision, l'additivité de la réfraction moléculaire des liaisons atomiques.

Tableau I.

Composés.	R_M mesuré $\lambda = 5460$ Å.	R_M mesuré $\lambda = 5893$ Å.	R_M Denbigh $\lambda = 5893$ Å.	R_M calculé $\lambda = 5460$ Å.	$\frac{R_M \text{ calculé} - R_M \text{ mesuré}}{R_M \text{ calculé}}$ $\lambda = 5460$ Å (%).
Pentane	25,42	25,30	25,28	25,39	—0,1
Hexane	30,03	29,90	29,86	30,05	+0,06
Heptane	34,74	34,61	34,51	34,70	—0,11
Octane	39,29	39,15	39,13	39,36	+0,17
Nonane	43,62	43,89	43,78	43,62	0
Décane	48,67	48,47	48,41	48,67	0
Undécane	53,35	53,15	53,06	53,33	—0,04
Dodécane	57,98	57,81	57,67	57,98	0
Tridécane	62,70	62,47	-	62,67	—0,05
Tétradécane	67,39	67,10	-	67,33	—0,09
Hexadécane	76,66	76,37	-	76,61	—0,07
2-méthylbutane	25,43	25,28	-	25,38	—0,2
2-méthylpentane	30,12	29,93	-	30,04	—0,3
2.2-diméthylbutane	30,05	29,95	-	30,04	—0,03
2.4-diméthylpentane	34,81	34,67	-	34,70	—0,4

TABLEAUX I (*suite*).

Composés.	R_M mesuré λ = 5460 Å.	R_M mesuré λ = 5893 Å.	R_M Denbigh λ = 5893 Å.	R_M calculé λ = 5460 Å.	$\frac{R_M \text{ calculé} - R_M \text{ mesuré}}{R_M \text{ calculé}}$ λ = 5460 Å (%).
2.2.4-triméthylpentane.	39,46	39,31	–	39,36	−0,25
2.6.10.15.19.23-hexaméthyltétracosane...	141,92	141,23	–	141,40	−0,37
1-fluorohexane........	29,93	28,24	–	29,93	0
1-chloropropane......	20,96	20,87	–	20,94	−0,1
» butane.......	25,61	25,51	–	26,60	−0,04
» pentane.......	30,24	30,13	–	30,26	+0,07
» hexane.......	34,98	34,85	–	34,93	−0,14
» heptane......	39,56	39,56	–	39,59	+0,08
» octane........	44,25	44,13	–	44,25	0
» hexadécane...	81,51	81,51	–	81,55	+0,05
1-bromoéthane........	19,18	19,09	–	19,17	−0,05
» propane......	23,83	23,72	–	23,83	0
» butane.......	28,43	28,31	–	28,48	+0,17
» pentane......	33,18	33,02	–	33,14	−0,12
» hexane.......	37,79	37,64	–	37,88	+0,24
» heptane......	42,41	42,41	–	42,47	+0,14
» octane........	47,13	46,94	–	47,13	0
» nonane.......	51,80	51,59	–	51,79	−0,02
» décane.......	56,44	56,21	–	56,45	+0,02
« hexadécane...	84,43	84,10	–	84,43	0
1-iodométhane........	19,50	19,29	–	19,79	+0,15
» éthane.........	24,42	24,25	–	24,45	+0,12
» propane........	29,14	28,97	–	29,11	−0,10
» butane.........	33,75	33,36	–	33,76	+0,03
» pentane........	38,42	38,21	–	38,42	0
» hexane.........	43,08	42,86	–	43,08	0
» heptane........	47,74	47,50		47,74	0

TABLEAU II.

Liaisons.	Modules des réfractions moléculaires (λ = 5 460 Å) (cm³).
C—C............................	1,27 ± 0,02
C—H............................	1,69 ± 0,02
C—F............................	1,57 ± 0,04
C—Cl...........................	6,57 ± 0,04
C—Br...........................	9,45 ± 0,04
C—I............................	14,72 ± 0,03

(1) K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, p. 936-948.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence, en phase vapeur et en solutions cristallisées à 77°K, de quelques aldéhydes et cétones aromatiques.* Note (*) de Mme **Paule Longin**, présentée par M. Auguste Rousset.

Le benzaldéhyde, l'acétophénone, la benzophénone et le 2-chlorobenzaldéhyde ont le même spectre d'émission en solution cristallisée, à 77°K et en phase vapeur. Leur luminescence met en jeu une seule transition, localisée dans le groupement carbonyle, dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-3} s (transition T* — S). La 4-chlorobenzophénone et l'anthraquinone ont, à basse température, même spectre d'émission que les autres aldéhydes et cétones aromatiques; par contre leur émission en vapeur est très différente.

Dans une Note précédente [1] relative aux aldéhydes et cétones aliphatiques nous avons montré que la luminescence de ces composés, comme leur absorption, est toujours située dans la même région spectrale (3 600-6 000 Å). Le cas du formaldéhyde excepté, les spectres ne présentent pas de bandes fines nettement séparées; ils sont constitués par une large bande légèrement structurée du côté des courtes longueurs d'onde.

Nous avons étudié l'émission, excitée par des radiations lumineuses, de quelques aldéhydes et cétones aromatiques (benzaldéhyde, acétophénone, benzophénone) et de deux de leurs dérivés halogénés (2-chlorobenzaldéhyde et 4-chlorobenzophénone). Nous avons étudié également l'anthraquinone qui bout à 382°C mais dont la tension de sublimation est suffisante pour obtenir un spectre dans les conditions de l'expérience.

Les spectres d'émission de tous ces composés ont été faits à la fois en solution cristallisée à 77°K et en vapeur.

1. *Luminescence des solutions cristallisées à 77°K.* — Ermolaev avait obtenu les spectres de quelques aldéhydes et cétones aromatiques dissous dans des solvants vitreux à la température de l'azote liquide [2]. Ces spectres sont relativement intenses et bien structurés. Nous avons pensé que l'emploi de solvants cristallisés qui, lorsqu'ils sont judicieusement choisis, affinent la structure et augmentent l'intensité [3], nous permettrait d'obtenir des bandes plus étroites et des pointés plus précis. Nous avons choisi empiriquement, pour chaque composé, le meilleur solvant dans la gamme des carbures paraffiniques.

Tous les spectres observés sont situés dans le visible et s'étendent, du côté des grandes longeurs d'onde, jusqu'à la limite de sensibilité de nos plaques photographiques (vers 600 mμ). Tous comportent essentiellement quatre fortes bandes qui forment une séquence de la vibration de valence du carbonyle; l'intensité augmente d'abord jusqu'à la seconde bande puis décroît ensuite rapidement (sauf toutefois dans le cas de l'acétophénone où la première bande est la plus intense).

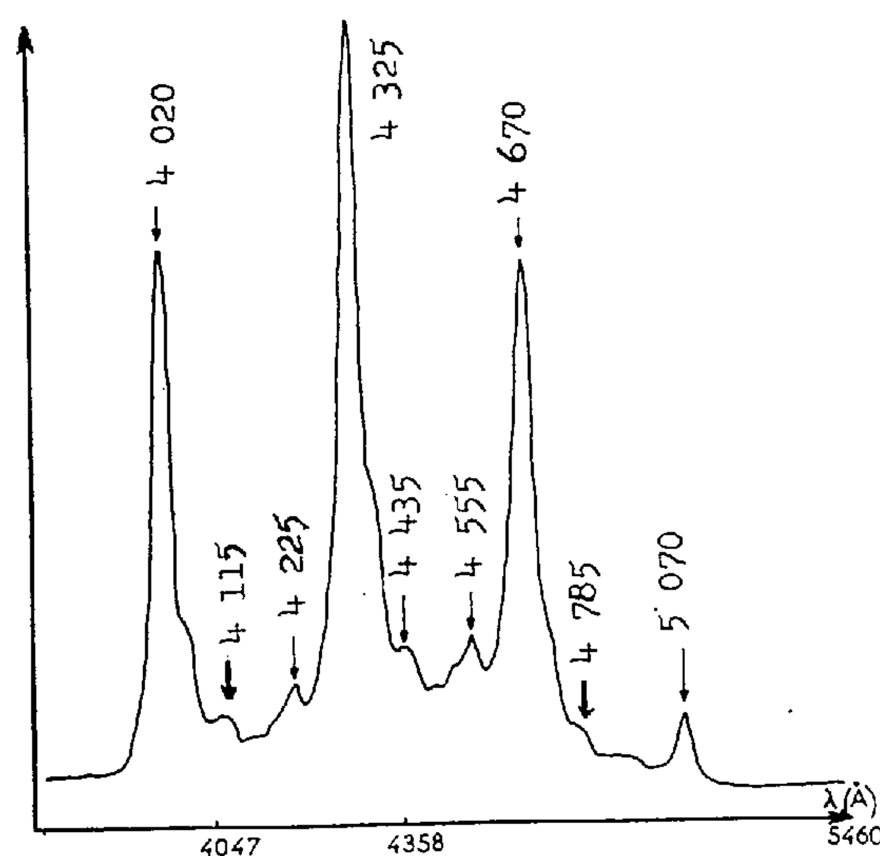
La fréquence ν(CO) varie peu; benzaldéhyde : 1700 cm^{-1}; acétophénone : 1700 cm^{-1}; benzophénone : 1670 cm^{-1}; 2-chlorobenzaldéhyde : 1675 cm^{-1}; 4-chlorobenzophénone : 1650 cm^{-1}.

Le spectre du benzaldéhyde est déplacé de $1000\ cm^{-1}$ environ vers les grandes fréquences par rapport à ceux de l'acétophénone et de la benzophénone; sa bande de plus grande fréquence est à $25\ 200\ cm^{-1}$.

Les spectres des deux composés halogénés sont peu déplacés par rapport à ceux des composés correspondants non substitués (de $100\ cm^{-1}$ vers les faibles fréquences).

Le spectre de l'anthraquinone est fortement déplacé vers le rouge ($2\ 500\ cm^{-1}$ par rapport à l'acétophénone); la bande (0,0) y est très peu intense et doit être précisée par extrapolation.

Si l'on emploie un phosphoroscope qui supprime toute émission de durée de vie inférieure à 10^{-4} s on n'observe aucune modification du spectre



Spectre de fluorescence du benzaldéhyde vapeur.

d'émission. On admet que la seule transition mise en jeu, de durée de vie relativement longue (10^{-3} s) a pour niveau électronique supérieur un état métastable triplet. L'étude des composés halogénés est alors intéressante. On sait en effet que la présence d'atomes lourds dans une molécule modifie le couplage entre le moment orbital et le moment angulaire du spin; elle favorise le couplage *j-j* aux dépens du couplage L-S; dans le cas du couplage *j-j* la probabilité de la transition T*-S augmente et sa durée de vie diminue.

Pour le 2-chlorobenzaldéhyde nous avons observé une augmentation de l'intensité de l'émission et des mesures précises [4] ont montré que la durée de vie est les 2/3 de celle du benzaldéhyde. Par contre les résultats relatifs à la 4-chlorobenzophénone sont inattendus; à basse température le spectre est semblable à ceux des autres aldéhydes et cétones aromatiques mais la durée de vie de l'émission est fortement augmentée : 0,43 s au lieu de 42 ms.

2. *Luminescence des vapeurs.* — Les spectres d'émission les plus intenses et les mieux structurés avaient été obtenus jusqu'à présent en excitant les vapeurs par des décharges ménagées [(5), (6)]. On sait que dans ces conditions les spectres sont toujours très complexes, pour le benzaldéhyde on observe ainsi 325 raies, et les attributions sont difficiles. L'obtention des spectres de photoluminescence est sans doute plus ardue mais l'interprétation des résultats est plus immédiate.

Le montage utilisé est celui qui nous avait permis d'étudier les luminescences faibles des composés aliphatiques.

Pour le benzaldéhyde, l'acétophénone, la benzophénone et le 2-chlorobenzaldéhyde nous avons trouvé des spectres de vapeur tout à fait semblables aux spectres à 77°K : quatre bandes équidistantes mettant en évidence la fréquence du carbonyle pratiquement inchangée; de plus on n'observe pas de déplacement appréciable de l'ensemble du spectre.

L'émission est en général moins intense (surtout pour la benzophénone) et les raies sont plus larges qu'en solution cristallisée, sauf pour le benzaldéhyde.

Pour le benzaldéhyde nous avons obtenu un spectre remarquable par la finesse de ses bandes, tout à fait inhabituel dans le cas des molécules polyatomiques et qui ne peut être comparé aux spectres des solutions cristallisées. On y distingue, outre la forte séquence ν (CO) des maximums plus faibles qui s'expliquent par des combinaisons de la fréquence du carbonyle avec les fréquences 250, 575 et 1210 cm^{-1}.

Les spectres d'émission des vapeurs de 4-chlorobenzophénone et de l'anthraquinone sont tout à fait différents de ceux observés avec les solutions gelées. Le spectre de l'anthraquinone se compose d'une large bande sur lequel on distingue quatre maximums très larges situés respectivement vers 3 845, 4 240, 4 510 et 4 890 Å. Dans le spectre de la 4-chlorobenzophénone on retrouve le spectre de l'anthraquinone mais on observe en plus trois bandes fines situées dans le vert à 5 220, 5 530 et 5 725 Å, que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer.

Les aldéhydes et cétones aromatiques ne présentent en vapeur aucune émission de courte durée de vie correspondant à une transition S*-S. Comme à basse température, on observe qu'une seule émission à partir d'un niveau supérieur triplet.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) P. Longin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2499.
(2) Ermolaev, *Optique et Spectroscopie*, 1, 1956, p. 4.
(3) Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620.
(4) A. Martinez, *Thèse Doctorat 3e Cycle*, Bordeaux, juillet 1962.
(5) Robinson, *J. Chim. Phys.*, 22, 1954, p. 1384.
(6) S. N. Garg et I. S. Singh, *J. Sc. Research*, 9, n° 1, 1957.1958.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductivité électrique du sélénium sous l'action d'une onde de choc.* Note (*) de MM. **Jacques Thouvenin** et **Armand Rauch**, présentée par M. Francis Perrin.

Le sélénium devient bon conducteur de l'électricité lorsqu'il est parcouru par une onde de choc. Cette propriété apparaît instantanément derrière l'onde, et disparaît instantanément lorsque la pression redevient faible.

1. L'utilisation d'une onde de choc induite dans un corps solide par un explosif puissant permet d'étudier les propriétés de ce corps sous l'effet d'une onde de pression montant en un temps très court (de l'ordre de 1/100 de microseconde), d'amplitude élevée (plusieurs centaines de kilobars), de profil et de durée variables à volonté. Dans de telles conditions expérimentales, la transition à l'état métallique de certains corps simples isolants a été mise en évidence : iode et phosphore rouge ([1]), soufre ([2]). Cette propriété a été utilisée pour construire des manomètres haute pression ultra-rapides ([3]).

2. Nous avons entrepris l'étude du même phénomène sur du sélénium noir, en poudre, d'une pureté de 99,5 %. Il est bien connu que ce corps devient conducteur sous l'effet d'une pression statique ([4]). On comprime la poudre avec une presse de force 5 t pour en faire des cylindres de 10 mm de diamètre et de hauteur de l'ordre de quelques centimètres. La densité est de 4,35.

Ce cylindre est placé au contact d'une cartouche d'explosif amorcée par un générateur d'onde de détonation plane. Les électrodes de mesure sont formées par deux tiges de laiton de diamètre 1 mm qui touchent latéralement l'échantillon. L'ensemble est enrobé d'araldite pour lui donner plus de rigidité et aussi pour limiter l'effet des détentes latérales. Il a été vérifié qu'aux pressions utilisées, l'araldite ne devient pas conductrice.

Le montage électrique est représenté sur la figure 1. La conductance apparaissant entre les électrodes vaut

$$\Sigma = \frac{1}{R}\frac{V_1}{V_2},$$

les deux tensions $V_1(t)$ et $V_2(t)$ étant enregistrées chacune sur un oscillographe rapide.

3. Résultats. — Une série d'expériences préliminaires (non décrite ici) nous a donné les paramètres de choc du sélénium, ainsi que la loi de décroissance de la vitesse de l'onde de choc induite par un explosif donné. Les pressions de choc utilisées pour les mesures de conductance ont varié entre 100 et 300 kbars. La résistance de l'échantillon décroît rapidement quand la pression croît, et n'est plus mesurable (inférieure à 0,1 Ω) lorsque la pression est supérieure à 150 kbars. Nous n'avons pas cherché à calibrer

systématiquement la conductivité du sélénium en fonction de la pression, mais plutôt à montrer que cette conductivité répond rapidement à l'état de pression instantané dans l'échantillon.

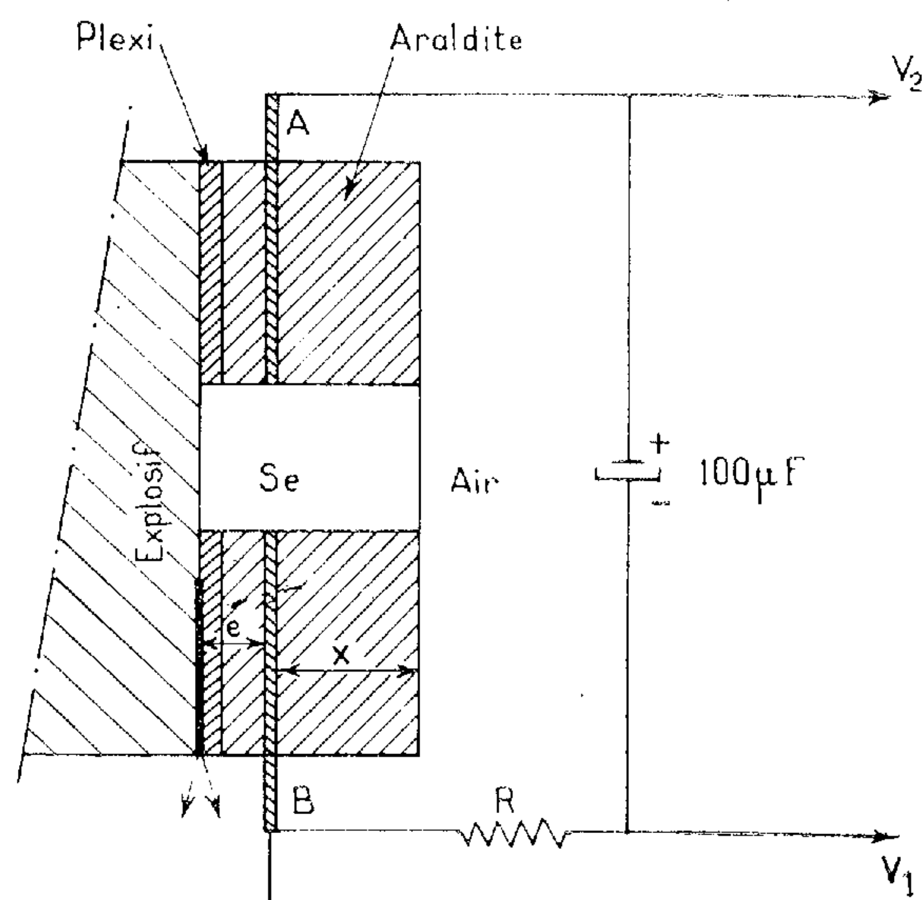


Fig. 1.

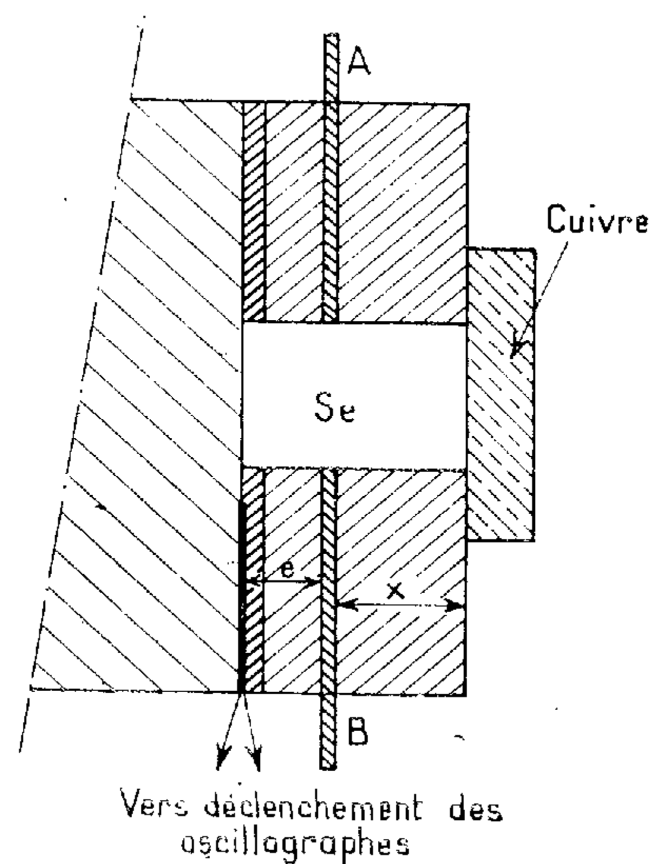


Fig. 2.

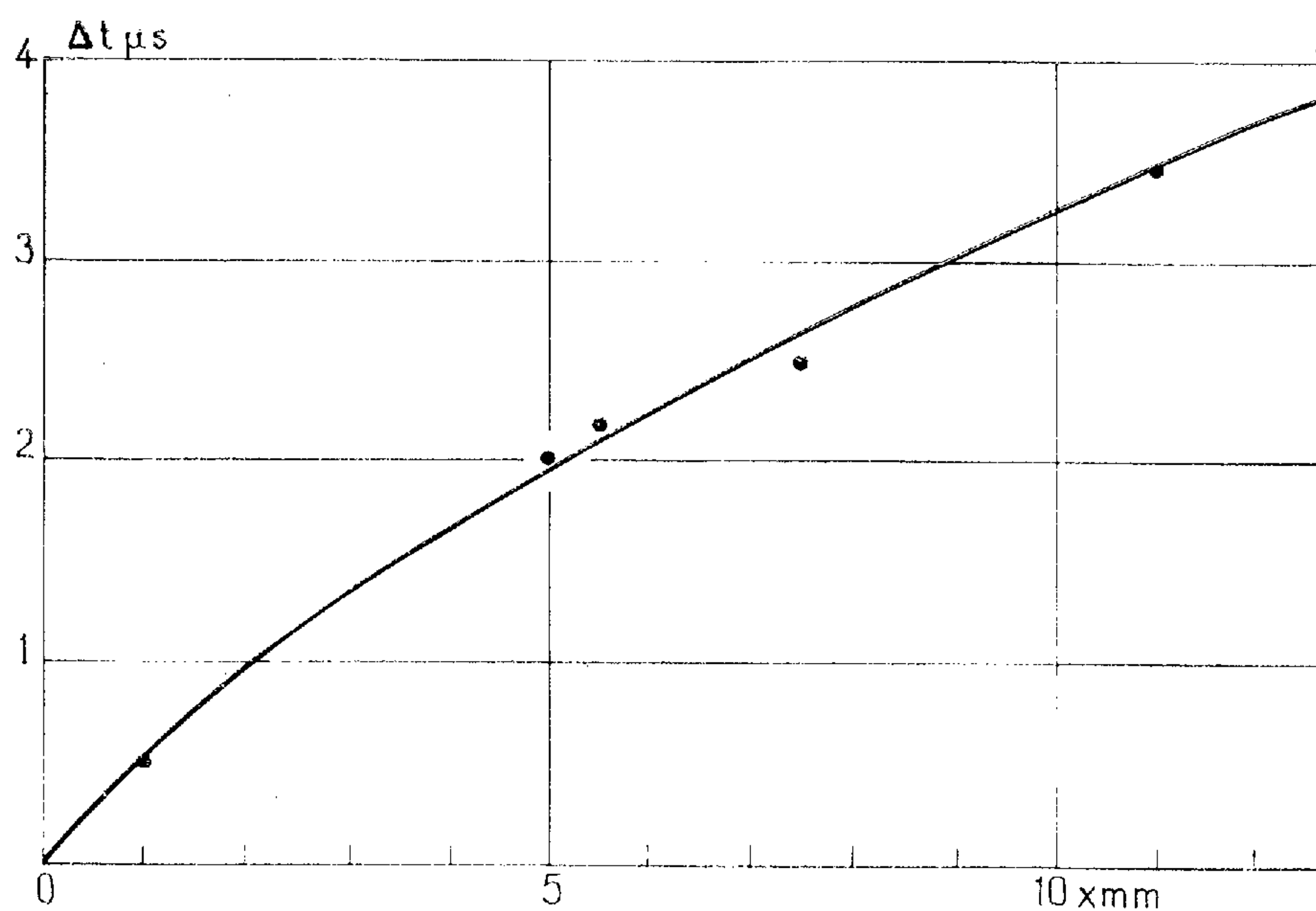


Fig. 3.

a. Première expérience (*fig.* 1). — Le cylindre de sélénium a une longueur $e + x$, avec $e = 5$ mm. Lorsque l'onde de choc issue de l'onde de détonation arrive au niveau des électrodes, on observe une brusque augmentation de la conductivité. A son arrivée à la surface libre, l'onde de choc se réfléchit en onde de détente qui remonte l'échantillon en y rédui-

sant progressivement la pression. Si la diminution de pression propagée par cette onde entraîne une décroissance immédiate de la conductance, on doit enregistrer des signaux V_1 et V_2 d'autant plus courts que les électrodes sont placées près de la surface libre. On a porté sur la figure 3 les valeurs de l'intervalle de temps Δt séparant l'apparition de la conductivité (liée à l'arrivée du choc initial) et la décroissance de celle-ci, en fonction de la distance x entre les électrodes et la surface libre.

Si la décroissance de la pression dans le sélénium provenait des régions arrière (côté explosif), la durée du signal serait indépendante de la distance x. La figure 3 montre qu'il n'en est rien, que le sélénium a été ramené à faible pression par une onde issue de la surface libre, et que cette détente a entraîné immédiatement la diminution de conductivité.

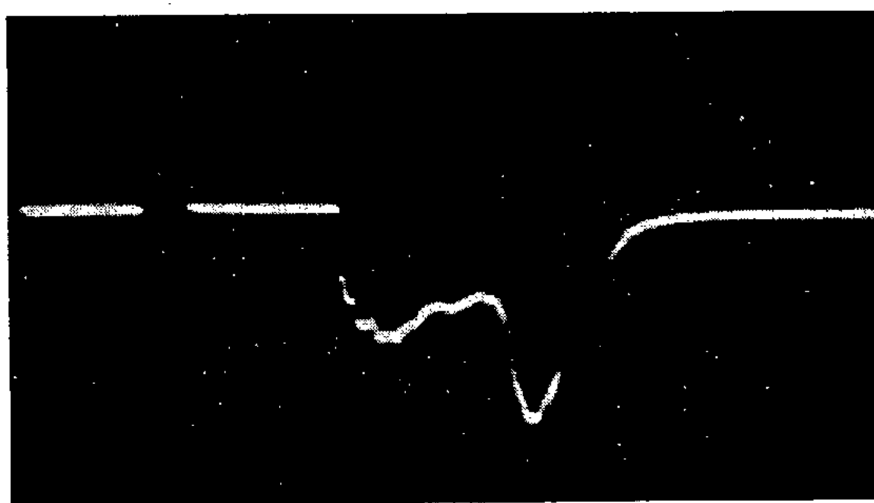


Fig. 4.

b. Deuxième expérience (*fig.* 2). — L'extrémité libre du cylindre de sélénium est cette fois fermée par un bloc de cuivre. L'onde de choc initiale se réfléchit sur le cuivre sous forme d'une onde de choc de pression plus élevée, dans la mesure où il n'y a pas eu trop d'affaiblissement entre le niveau des électrodes et l'interface sélénium-cuivre, c'est-à-dire où x n'est pas trop grand. Dans ces conditions, l'onde de choc réfléchie provoque un accroissement supplémentaire de la conductivité du sélénium lorsqu'elle atteint le niveau des électrodes. C'est bien ce qu'on observe (*fig.* 4) : les signaux V_1 et V_2 subissent une seconde discontinuité de pente, $\Delta t\,\mu s$ après la première discontinuité. Comme dans la première expérience, les valeurs de Δt sont proportionnelles à la distance x. La corrélation entre l'accroissement de conductivité et l'arrivée du choc réfléchi est ainsi établie.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) B. J. Alder et R. H. Christian, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 550.

(2) H. G. David et S. D. Hamann, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1006; S. Joigneau et J. Thouvenin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3422.

(3) G. E. Hauver, *Third Symposium on Detonation*, 1960, p. 241.

(4) Monten, *Arkiv. Math. Astron. Och. Fysik*, 4, n° 31-1-6, 1909; Bridgmann, *Proc. Am. Acad. Sc.*, 81. 1952, p. 165; Drickamer, *Congrès de la Fédération Européenne du Génie chimique*, Londres, juin 1962.

(*Service de Documentation du C. E. A., Centre d'Études nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Croissance des cristaux et énergie de joints dans les ferrites.* Note (*) de M. **Max Paulus**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié la croissance des cristaux de différents ferrites et, plus particulièrement, de deux ferrites de composition initiale suivante (en molécules %) : 52,5 Fe_2O_3, 28,3 MnO, 19,2 ZnO et 49,5 Fe_2O_3, 15,0 NiO, 35,5 ZnO, à différentes températures de frittage. Le recuit est effectué, à partir du mélange d'oxydes, dans une atmosphère d'azote contenant, selon les traitements, 0,5, 1 ou 5 % d'oxygène pour les ferrites de Mn-Zn et dans l'oxygène pur pour les ferrites de Ni-Zn.

Les courbes des figures 1 et 2 montrent que, tant que la croissance des cristaux n'est pas trop freinée par les pores ($\bar{\bar{d}}_3 < 10\,\mu$, *fig.* 1 et $\bar{\bar{d}}_3 < 18\,\mu$, *fig.* 2) la médiane ($\bar{\bar{d}}_3$) des diamètres spatiaux de cristaux est représentée ([1]) par la relation suivante :

$$\bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_1)}} - \bar{\bar{d}}^2_{3_{(t_0)}} = \left[\frac{22\,\nu_{\sigma_3}}{k\mathrm{T}\,.\,10^{0,6\,\sigma_3}}\,\varphi^4\lambda\right](t_1 - t_0)\exp\left[-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right] = \frac{\mathrm{K}_0}{\mathrm{T}}(t_1 - t_0)\exp\left[-\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}}\right];$$

ν, fréquence des sauts ioniques; λ, énergie du joint par centimètre carré; φ, diamètre des ions; d_3, médiane des diamètres de cristaux; σ_3, écart quadratique moyen des diamètres de cristaux.

L'énergie d'activation de migration des joints de cristaux Q est la même pour les deux ferrites (Q = 83 000 cal/mol) ainsi qu'il apparaît sur la figure 3 où les courbes représentent, à un coefficient numérique près, la tangente à l'origine des courbes des figures 1 et 2. La figure 3 montre, d'autre part, que le facteur de fréquence K_0/T présente une discontinuité à une température de transition θ_{tr} variable, pour un même ferrite, avec la pression partielle d'oxygène.

$$\frac{\mathrm{K}_0}{\mathrm{T}} = 8,5\ \mathrm{cm/s}, \qquad \theta > \theta_{tr}; \qquad \frac{\mathrm{K}_0}{\mathrm{T}} = 15,0\ \mathrm{cm/s}, \qquad \theta < \theta_{tr}.$$

Ces deux valeurs sont identiques pour les différents ferrites étudiés.

Dans les ferrites à structure de spinelle, la diffusion des cations intertitiels est beaucoup plus rapide que celle des ions oxygène ([2]). La diffusion des ions oxygène doit donc imposer la vitesse de croissance des cristaux de ferrite, et la valeur de Q = 83 000 cal/mol peut être considérée comme l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire de l'ion oxygène entre 1 125 et 1 425°C.

On remarque que, dans l'expression du facteur de fréquence K_0/T, seule une variation de l'énergie de joint λ peut expliquer les deux valeurs de K_0/T; les variations des autres termes pouvant être considérées comme négligeables dans l'intervalle de température étudié. Nous sommes donc conduits à considérer deux valeurs de l'énergie des joints de part et d'autre de la température de transition, l'une étant à peu près le double de l'autre. Les températures de transition entre les deux valeurs de K_0/T ou de λ corres-

pondent aux températures auxquelles la pression partielle d'oxygène dans le four de frittage équilibre la tension de dissociation du ferrite considéré.

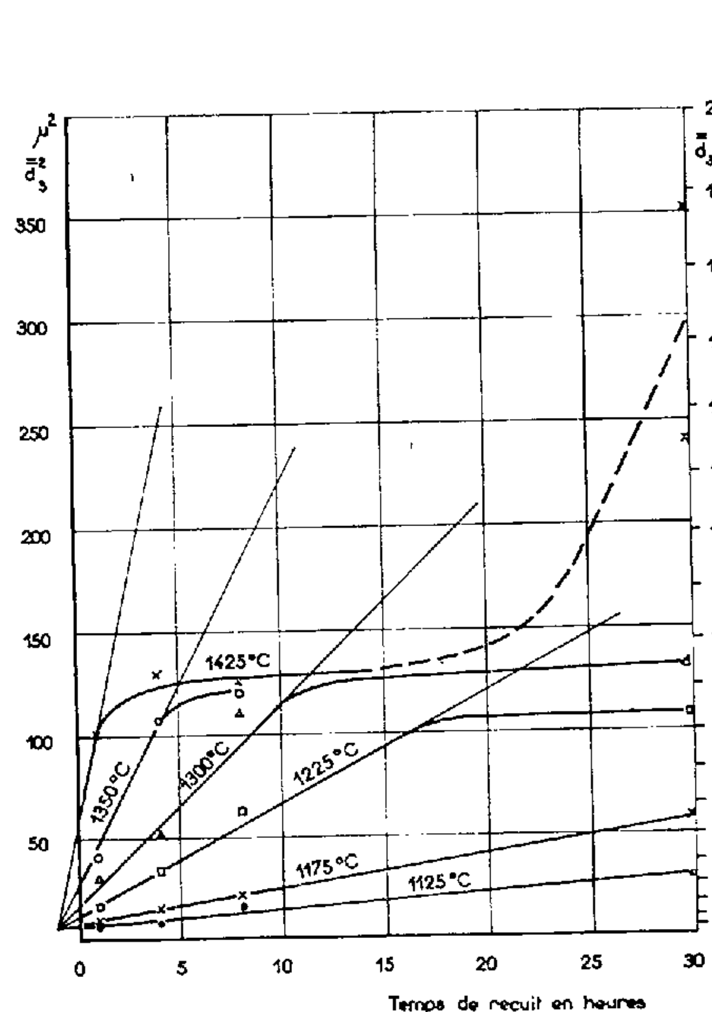


Fig. 1.

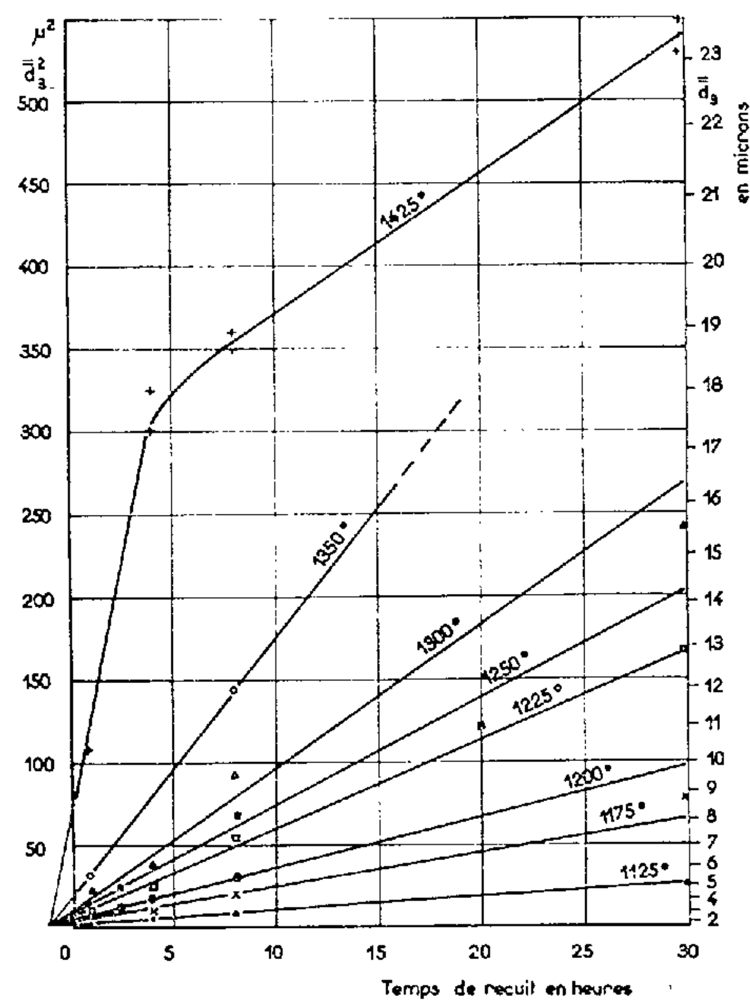


Fig. 2.

Fig. 1. — Ferrites de Mn-Zn. Carré de la médiane des diamètres de cristaux, pour différentes températures en fonction du temps de recuit.

Fig. 2. — Ferrite de Ni-Zn. Carré de la médiane des diamètres de cristaux, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.

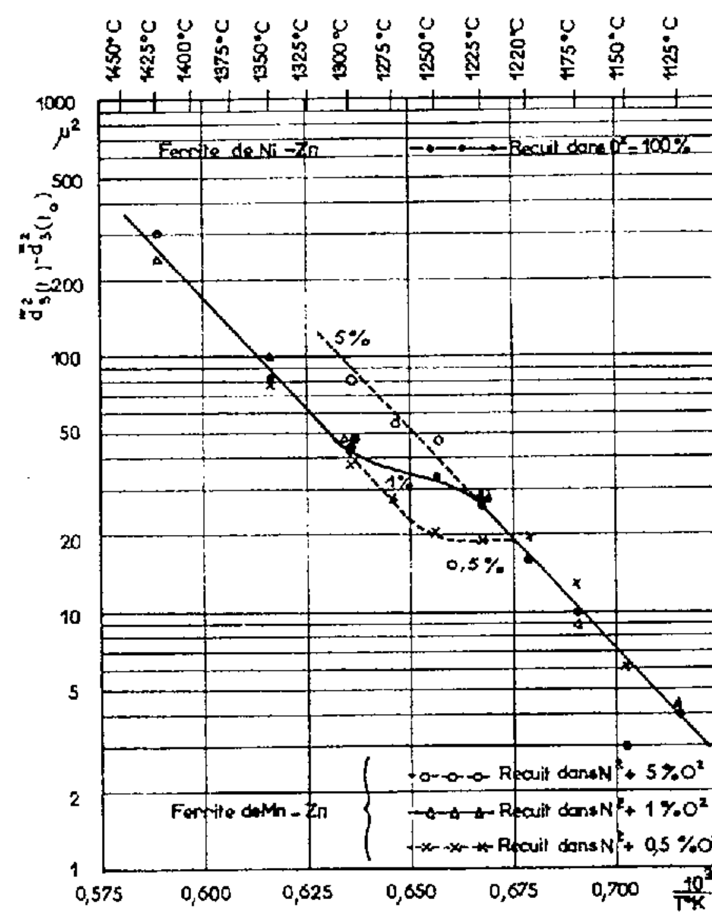


Fig. 3.

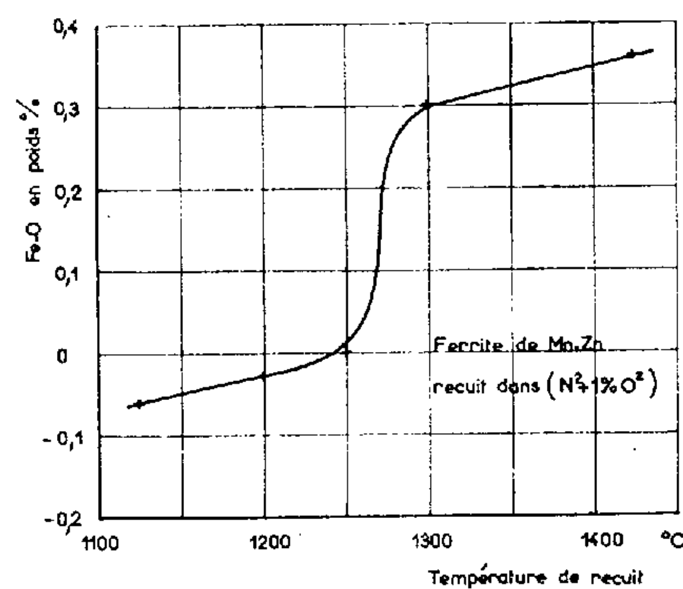


Fig. 4.

Fig. 3. — $\bar{\bar{d}}^2_{3(t)} - \bar{\bar{d}}^2_{3(t_0)}$ en fonction de 1/T °K pour un temps de frittage de 4 h. La valeur à 1 425°C pour le ferrite de Mn-Zn a été obtenue par extrapolation.

Fig. 4. — Teneur en fer ferreux en fonction de la température pour un temps de recuit de 4 h.

Pour le ferrite de Mn-Zn, recuit dans ($N^2 + 5\ \%\ O^2$), les essais n'ont pas été poursuivis jusqu'à la température d'équilibre (1 360°C), car l'influence des pores serait devenue prépondérante, le diamètre des cristaux étant trop grand.

A température de recuit égale, l'énergie de joint λ et la vitesse de croissance des cristaux doublent quand on remplace une atmosphère réductrice par une atmosphère oxydante. La diminution de l'énergie des joints, au-dessus de la température d'équilibre, semble liée à l'apparition de lacunes ou de condensations de lacunes dues à la formation de défauts de Schottky par perte d'oxygène.

Deux modèles peuvent être proposés pour expliquer la variation, du simple au double, de l'énergie des joints au passage de la température d'équilibre. Ces deux processus pouvant d'ailleurs contribuer simultanément à la variation de λ.

1° L'énergie du joint peut être considérée comme la somme de deux énergies : l'une étant l'énergie élastique qui s'étend à quelques distances interioniques dans les deux cristaux adjacents, l'autre, l'énergie de désordre ionique dans le centre du joint. La présence d'un certain nombre de « lacunes » dans le centre du joint permet certainement un meilleur réarrangement des ions et une diminution de l'énergie de désordre du joint, d'où l'abaissement de l'énergie totale du joint au-dessus de la température d'équilibre.

2° L'énergie de joint que nous *mesurons* est, en réalité, la différence entre l'énergie d'un élément de volume monocristallin, et l'énergie de ce même élément formé de deux ou plusieurs cristaux séparés par un ou plusieurs joints d'aire totale unité. Comme l'énergie du réseau cristallin augmente avec l'apparition des lacunes dans le cristal, l'énergie de joint « *mesurée* » diminue.

Il pourrait sembler, *a priori*, qu'une discontinuité de la valeur de l'énergie de joint, en fonction de la température, soit peu probable. Le phénomène nous paraissant lié à la variation de la concentration en lacunes d'anions au voisinage de la température d'équilibre, nous avons déterminé le degré de réduction du ferrite en fonction de la température. Sur la figure 4, le degré de réduction du ferrite a été exprimé symboliquement par la teneur en fer ferreux, sans préjuger du cation qui subit la réduction. Cette figure met bien en évidence, pour le ferrite de Mn-Zn, la relation existant entre la discontinuité de la teneur en fer ferreux (ou en lacunes) et celle de K_0/T ou de λ en fonction de la température (*fig.* 3).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) PAULUS, *Physica Status Solidi*, n° 9, 1962.

(2) C. WAGNER, *Z. Physik. Chem.*, 34 B, 1936, p. 309-316.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Photographie ultrarapide des anneaux de Pérot et Fabry au cours de l'émission de lumière « laser » par un cristal de rubis.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Borie** et **Alain Orszag**, transmise par M. André Leauté.

L'émission laser du rubis consiste en trains d'impulsions. Chacune dure environ 0,2 μs, et peut mettre en jeu plusieurs modes d'oscillation propre. Les expériences décrites ont eu pour objet de mesurer la largeur de raie de la lumière par interférométrie, et d'évaluer le nombre des modes émis simultanément. La différence de chemin optique entre faisceaux interférents a atteint $2 \times 10{,}95$ m = 21,90 m.

La lumière émise par le rubis ([1]) traverse un interféromètre de Pérot-Fabry, où elle produit des anneaux à l'infini; elle est reçue dans une caméra qui prend des photographies des anneaux à l'intervalle moyen de 3 μs ([2]).

Le nombre maximal de clichés est de 120, et la durée de balayage correspondante est supérieure à la durée totale des trains d'impulsions lumineuses à photographier. La durée d'exposition de chaque image est de l'ordre de 0,8 μs, nous pensons donc qu'elle provient d'une impulsion isolée (de nombreuses images sont d'ailleurs absentes, leur exposition n'ayant pas coïncidé avec une impulsion).

La figure 1 fait voir le déplacement des anneaux d'une vue à la suivante : il est souvent comparable à l'interfrange, ce qui empêche d'évaluer la variation de fréquence correspondante. Cependant, il n'est pas rare que les anneaux restent stables sur plusieurs vues consécutives; cela paraît expliquer pourquoi ils ont pu être photographiés, dans certains cas, pendant une durée d'exposition beaucoup plus longue [photographie statique ([3])].

Les lames de l'interféromètre ont un diamètre de 60 mm, elles sont aplanies à mieux que $\lambda/25$ et diaphragmées à Ø 30 mm; le coefficient de réflexion des miroirs est voisin de 0,75. Lorsque l'intervalle e entre les miroirs est compris entre 10 cm et quelques mètres, les clichés d'anneaux sont nets.

L'intervalle a été poussé jusqu'à 10,95 m (*fig.* 2 et 3), valeur qui correspond à un intervalle spectral libre d'environ :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2e} = \frac{(0{,}694\,10^{-4})^2}{2190} = 2{,}2.10^{-4}\ \text{Å}.$$

La finesse des anneaux est alors de 2 seulement; en tenant compte de la finesse propre du Pérot-Fabry, on déduit que la largeur spectrale $\delta\lambda$ est de l'ordre de 10^{-4} Å, soit $\delta\lambda/\lambda = 1{,}4.10^{-8}$.

Il lui correspond une largeur de bande $\delta\nu = 7.10^6$ Hz.

A l'écartement $e = 10,95$ m, les anneaux apparaissent bien sur les photographies impressionnées par les impulsions les plus faibles; mais ils sont absents sur les images intenses (*fig.* 3), ce qui indique :

a. soit que la largeur de la raie est alors supérieure à 15 MHz;

b. soit que la fréquence lumineuse a dérivé de plus d'une dizaine de mégahertz pendant le temps de pose, c'est-à-dire en 0,8 μs.

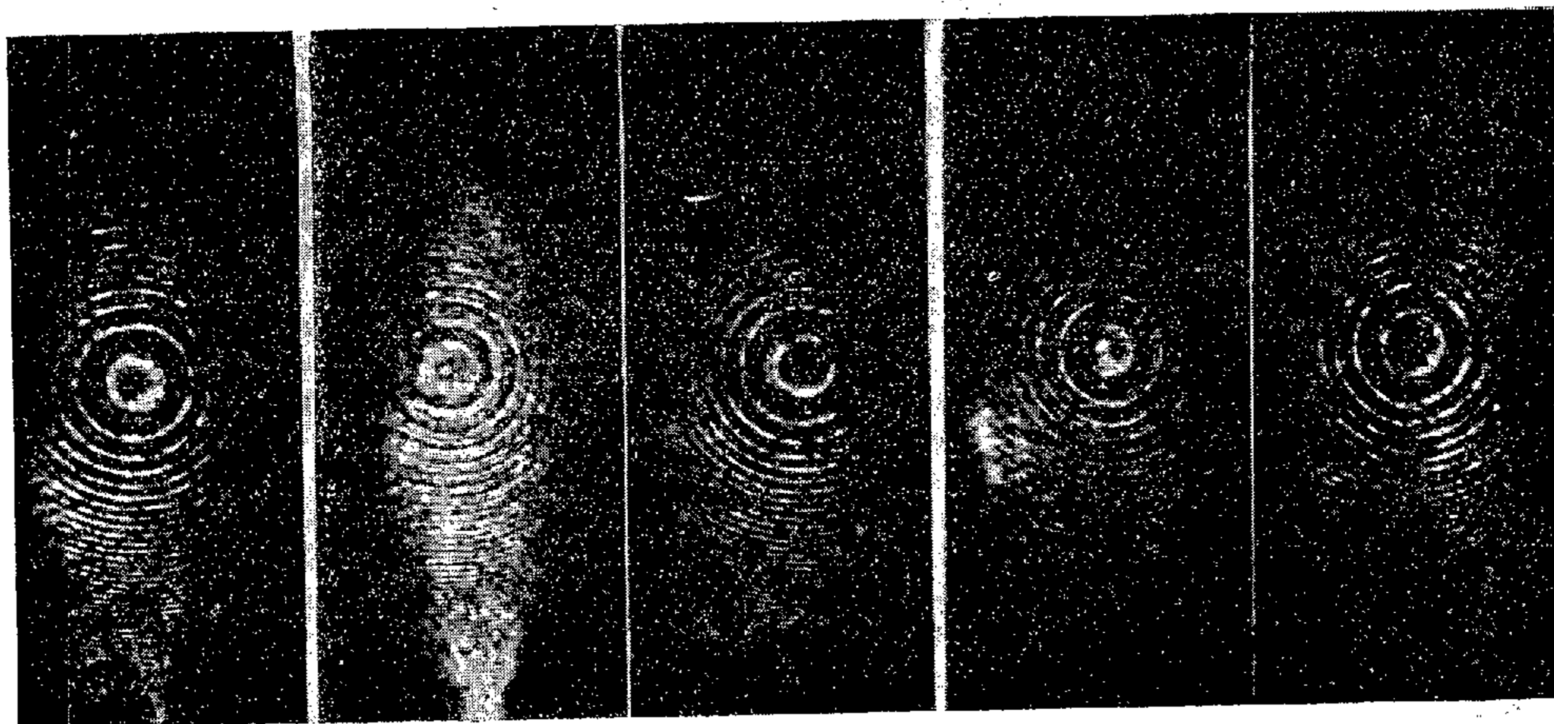


Fig. 1. — Vues successives sur un même film, écartement des miroirs du Pérot-Fabry : $e_{\text{P.F.}} = 0,423$ m.

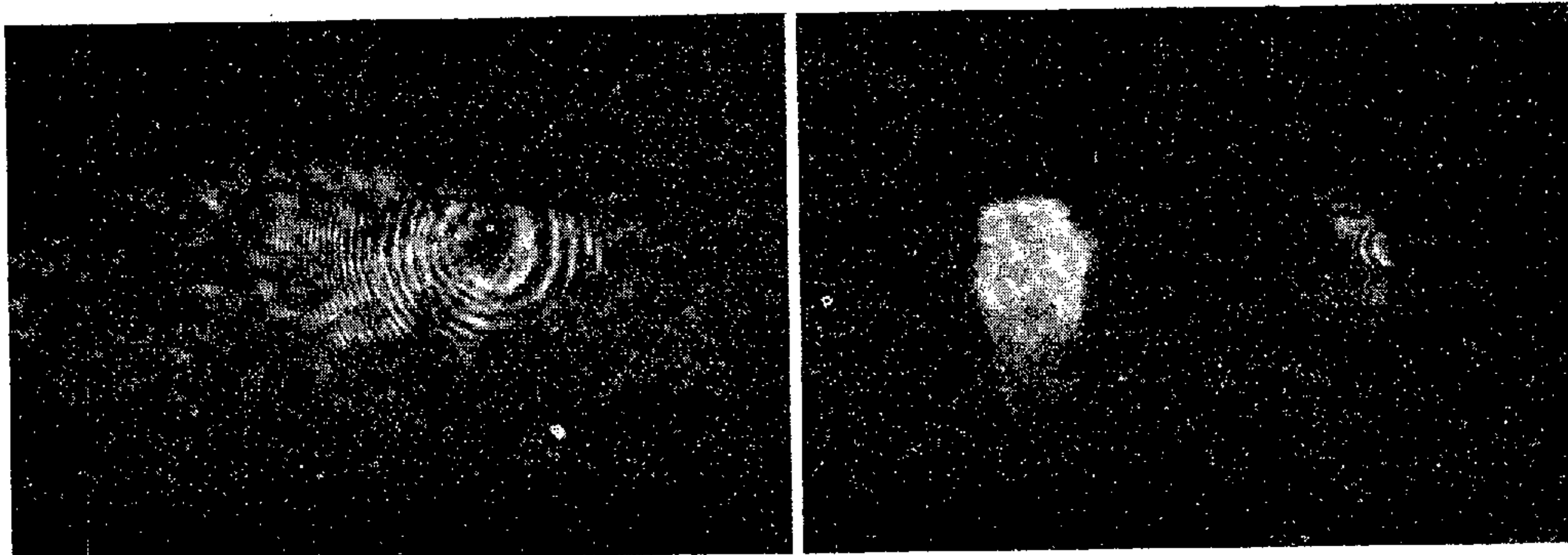


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Anneaux de Pérot-Fabry, $e_{\text{P,F.}} = 2,44$ m.

Fig. 3. — Impulsion faible et impulsion intense, $e_{\text{P,F.}} = 10,95$ m.

Ces hypothèses ne s'excluent pas. En ce qui concerne la première, on peut observer qu'un oscillateur monochromatique, modulé par des signaux triangulaires, semblables aux impulsions du laser, produirait un spectre de fréquence d'une étendue de quelques mégahertz, quand le profil de l'impulsion est étalé, et certainement supérieur à la dizaine de mégahertz dans le cas des pics aigus, formés par les impulsions intenses (*fig.* 4 et 5).

On peut donc supposer que la largeur de raie mesurée est due principalement au spectre de la modulation en impulsion, ce qui signifie que si l'on avait, par exemple, une émission continue, on devrait obtenir une finesse de raie beaucoup plus grande.

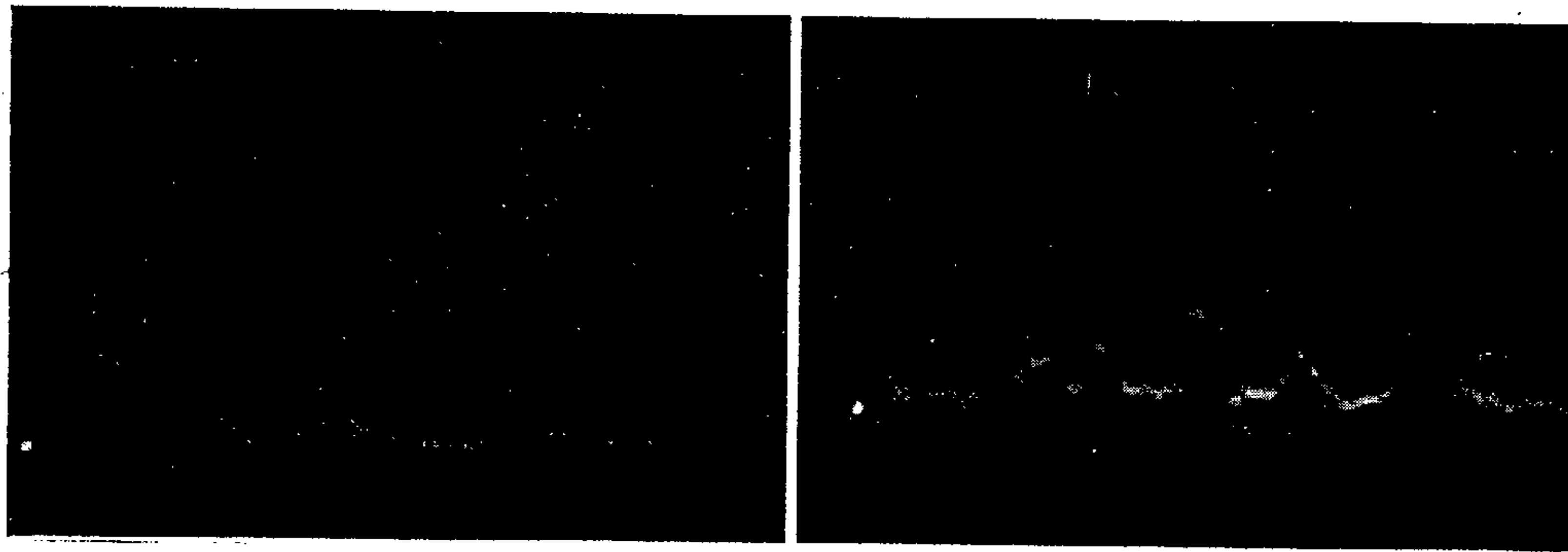


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Oscillogramme de lumière laser, un carreau = 0,5 μs.
Fig. 5. — Oscillogramme de lumière laser, un carreau = 1 μs.

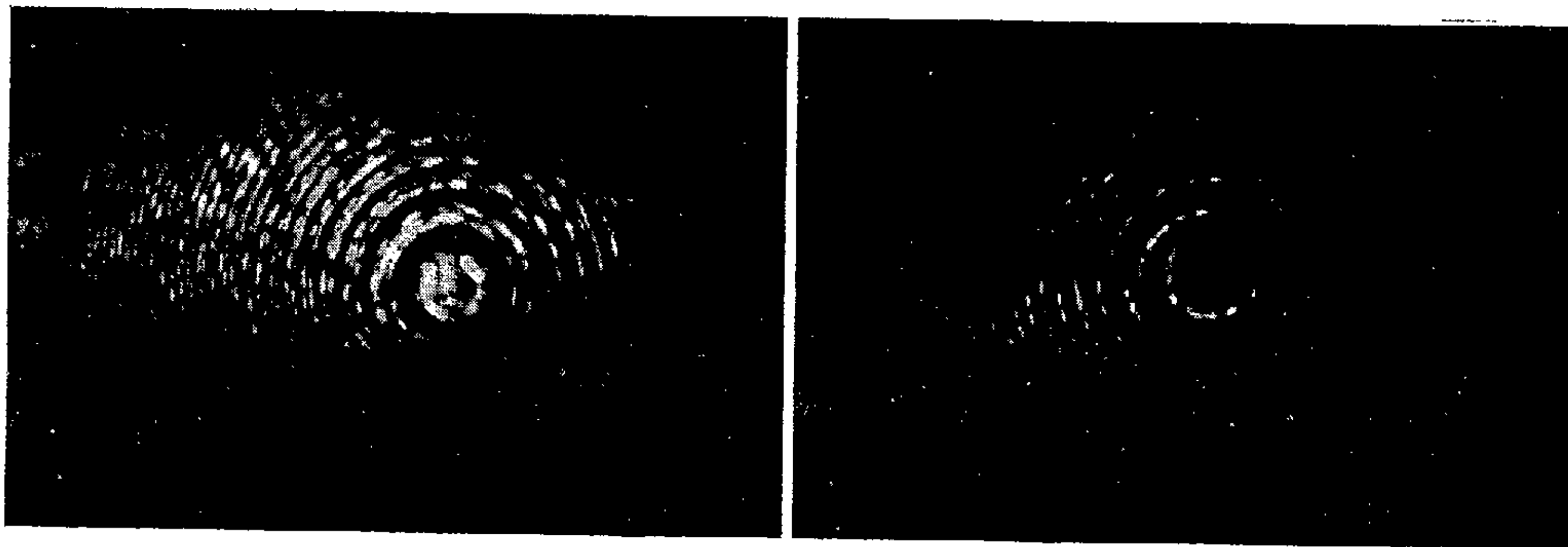


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. — Doublets, $e_{P.F.}$ = 0,634 m.
Fig. 7. — Double système d'anneaux, $e_{P.F.}$ = 0,115 m.

Enfin, nous avons constaté qu'en général les cristaux étudiés émettaient sur plusieurs fréquences différentes (2, 3 ou même 4) ([4]), parfois dans des directions légèrement distinctes (*fig.* 6 et 7), et que l'aspect de ces phénomènes n'est guère modifié quand on fait varier l'écartement du Pérot-Fabry.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) J. H. Maiman, *Nature*, 187, 1960, p. 493.; Collins, Nelson, Schawlov, Bond, Garrett et Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 303.
([2]) Dayhoff et Kessler, *Appl. Opt.*, 1, n° 3, p. 339; Borie, Durand et Orszag, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2215.
([3]) Viénot, Aebischer et Bulabois, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1596.
([4]) Kastler, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 57.

(*Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Cinétique de chimisorption sur les semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Roland Schuttler** et **Jean-Marie Thuillier**, présentée par M. Jean Wyart.

Elovich ([1]) a proposé pour la vitesse de chimisorption la loi empirique

$$\frac{dn_c}{dt} = a\, e^{-bn_c}, \tag{1}$$

où n_c est la densité superficielle d'atomes chimisorbés, a et b sont deux constantes.

Une théorie électronique a été proposée dans le cas des semi-conducteurs par Volkenstein ([2]), Aigrain et Dugas ([3]), et Hauffe ([4]). Cette théorie admet qu'une molécule adsorbée physiquement peut capturer un porteur libre du semi-conducteur et devenir ainsi adsorbée chimiquement avec une énergie de liaison beaucoup plus grande. On a représenté sur la figure un schéma de bandes valable, par exemple, dans le cas de la chimisorption d'atomes d'oxygène sur un semi-conducteur de type n.

D'après Germain ([5]), la vitesse de chimisorption doit suivre une loi de la forme

$$\frac{dn_c}{dt} = \lambda\, e^{-\frac{V_s}{kT}}. \tag{2}$$

Les lois (1) et (2) sont compatibles si V_s est proportionnel à n_c. Le modèle habituellement considéré — semi-conducteur comportant un niveau discret d'impuretés — conduit plutôt à une relation $V_s \propto n_c^2$. On a effectivement constaté dans des cas où ce modèle semble applicable [oxyde de zinc ([6]) et rutile ([7])] que la loi de Germain est bien vérifiée et que la loi d'Elovich ne l'est pas.

La loi d'Elovich semble cependant valable pour les catalyseurs couramment utilisés. Nous montrons que ce résultat peut être établi en adoptant un modèle différent pour les niveaux d'impuretés du semi-conducteur.

Le semi-conducteur est supposé homogène. A l'équilibre, le niveau de Fermi coïncide avec le bas de la bande de conduction. Les impuretés ne forment plus un niveau discret : soit $n(E)\, dE$ la densité d'impuretés dont l'énergie d'ionisation est comprise entre E et E + dE.

La densité de charge d'espace en un point où la hauteur de barrière est V vaut

$$q\,\rho(V) = q \int_{-V}^{0} n(E)\, dE. \tag{3}$$

En intégrant l'équation de Poisson :

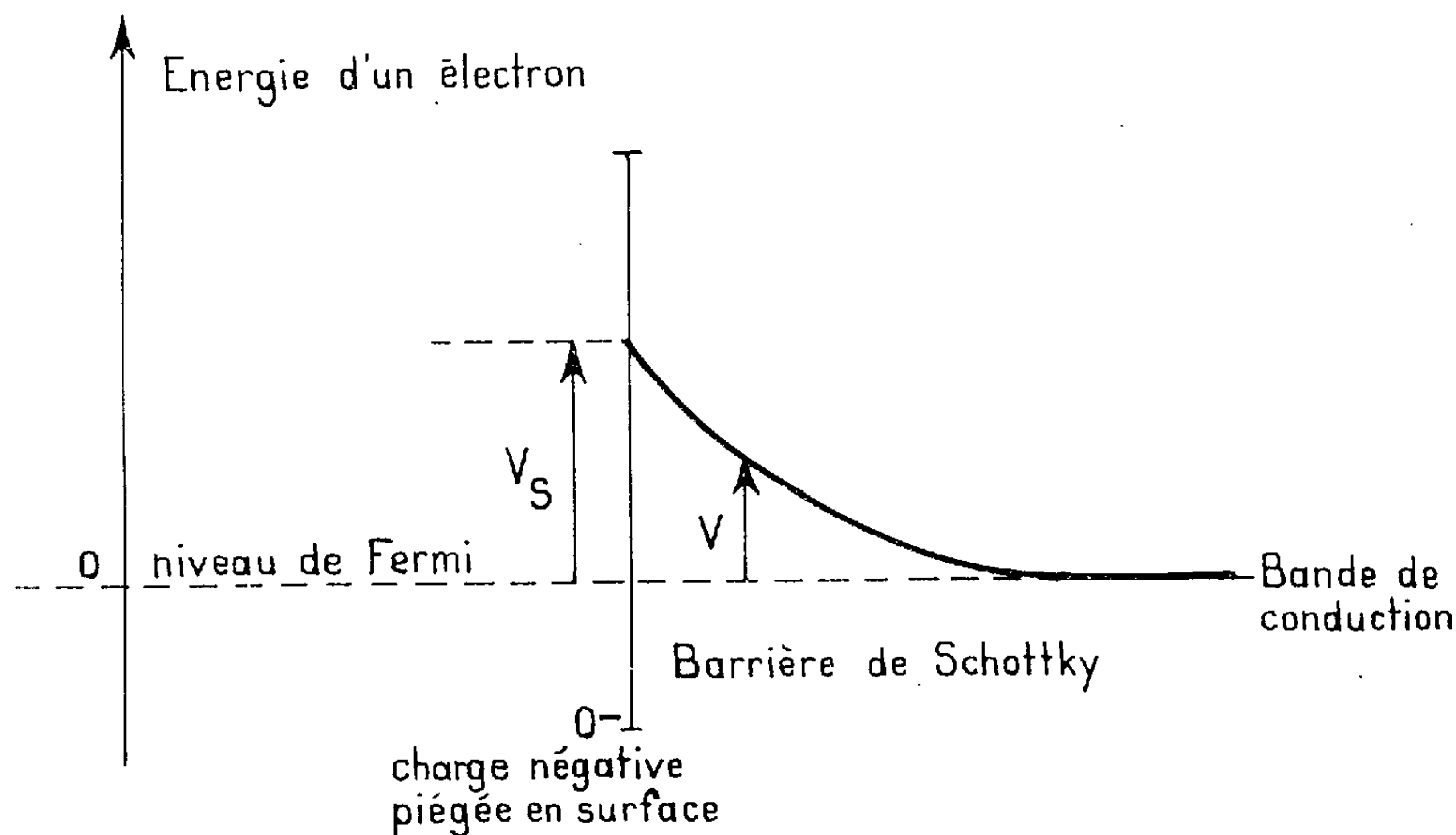
$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon}\,\rho(V),$$

on obtient

$$(4)\qquad \frac{8\pi q^2}{\varepsilon}\int_0^{V_s}\rho(V)\,dV=\left(\frac{dV}{dx}\right)_S^2=\left(\frac{4\pi q^2}{\varepsilon}n_c\right)^2.$$

En différentiant deux fois (4) et en exprimant que $dn_c/dV_s =$ Cte, on obtient la condition

$$n(E) = \text{Cte}.$$



Ce résultat semble satisfaisant, car les catalyseurs utilisés ont une grande densité d'impuretés, ce qui favorise une répartition n(E) sensiblement continue. D'autre part, il est vraisemblable qu'une distribution n (E) relativement constante conduirait à une vérification approximative de la loi d'Elovich.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) ELOVICH, *Zhur. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 13, 1939, p. 1761.
(2) VOLKENSTEIN, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 175.
(3) P. AIGRAIN et C. DUGAS, *Z. Elektrochemie*, 56, 1952, p. 363.
(4) K. HAUFFE et H. J. ENGEL, *Z. Elektrochemie*, 56, 1952, p. 366.
(5) P. GERMAIN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 236 et 345.
(6) J. M. THUILLIER, *Thèse*, Paris, 1958; *Ann. Phys.*, 1960, p. 855.
(7) R. SCHUTTLER, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Courbes d'excitation et distributions angulaires dans la réaction* $^{14}N(d, p)^{15}N$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Pierre Fintz** et **André Gallmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des courbes d'excitation ainsi que des distributions angulaires de protons allant au niveau fondamental de ^{15}N ont été mesurées dans la réaction $^{14}N(d, p)^{15}N$ pour des deutérons d'énergie de bombardement comprise entre 0,5 et 5,5 MeV. Nos résultats sont en accord avec un processus d'interaction directe prédominant.

La réaction $^{14}N(d, p)^{15}N$ laissant le noyau final dans son état fondamental, a été étudiée par de nombreux auteurs [(1), (2)]. La plupart de ces travaux cependant ne reportent que des distributions angulaires, celles-ci étant mesurées, soit pour $E_d \leq 3,2$ MeV soit pour $E_d \geq 8$ MeV. Les seules courbes d'excitation reportées concernent le domaine d'énergie de $E_d \leq 1$ MeV.

Le présent travail, courbes d'excitation et distributions angulaires entre 0,5 et 5,5 MeV a été entrepris pour trois raisons principales :

1° afin de voir si des informations pouvaient être obtenues sur des états de ^{16}O d'excitation supérieure à 20 MeV;

2° en vue d'une étude du mécanisme de la réaction;

3° afin de comparer ces diverses mesures aux études faites sur la réaction $^{14}N(d, n)^{15}O$ [(3), (4)] dans le même domaine d'énergie.

Nous avons utilisé des cibles de nylon sans support fabriquées au laboratoire. Les protons ont été détectés à l'aide de jonctions Hughes. Nous avons placé un absorbant en aluminium (d'épaisseur variable suivant l'énergie) entre la cible et le détecteur, de telle sorte que le niveau fondamental de ^{15}N, le seul nous intéressant dans cette étude, apparaisse sur l'analyseur multicanaux en dehors des pics provenant de réactions parasites.

Les courbes d'excitation des protons allant au niveau fondamental de ^{15}N ont été mesurées à θ_p (lab) $= 20° \pm 3°$ et $90° \pm 3°$ (*fig.* 1). Entre 0,6 et 1,4 MeV d'énergie de bombardement, aucune structure n'apparaît, les courbes sont uniformément croissantes. Entre 2 et 5,5 MeV une structure est visible dans la courbe $\theta_p = 20°$ avec des anomalies principalement pour $E_d = 2,7$, 3,25, 4,0, 4,5 et 5,0 MeV. Si ce sont des résonances de noyau composé alors elles correspondent à des niveaux excités de ^{16}O situés respectivement à 23,09, 23,57, 24,23, 24,67 et 25,11 MeV. Dans la courbe $\theta_p = 90°$ seule la résonance à 2,7 MeV apparaît et à 3,25 MeV la section efficace passe par un minimum. De tels phénomènes peuvent résulter, entre autres, d'effets d'interférence. De plus, ces résonances ne correspondent pas toujours aux niveaux observés à l'aide de réactions photonucléaires sur ^{16}O (1). Ces différences peuvent s'expliquer en tenant compte des règles de sélection du spin isotopique. En effet, dans la réaction $^{14}N(d, p)^{15}N$ aussi bien le deutéron que le noyau cible ^{14}N sont des noyaux

T = o, donc $^{14}N + d$ ne peut former que des états T = o dans ^{16}O. D'autre part, l'absorption des rayons γ dans les états fortement excités

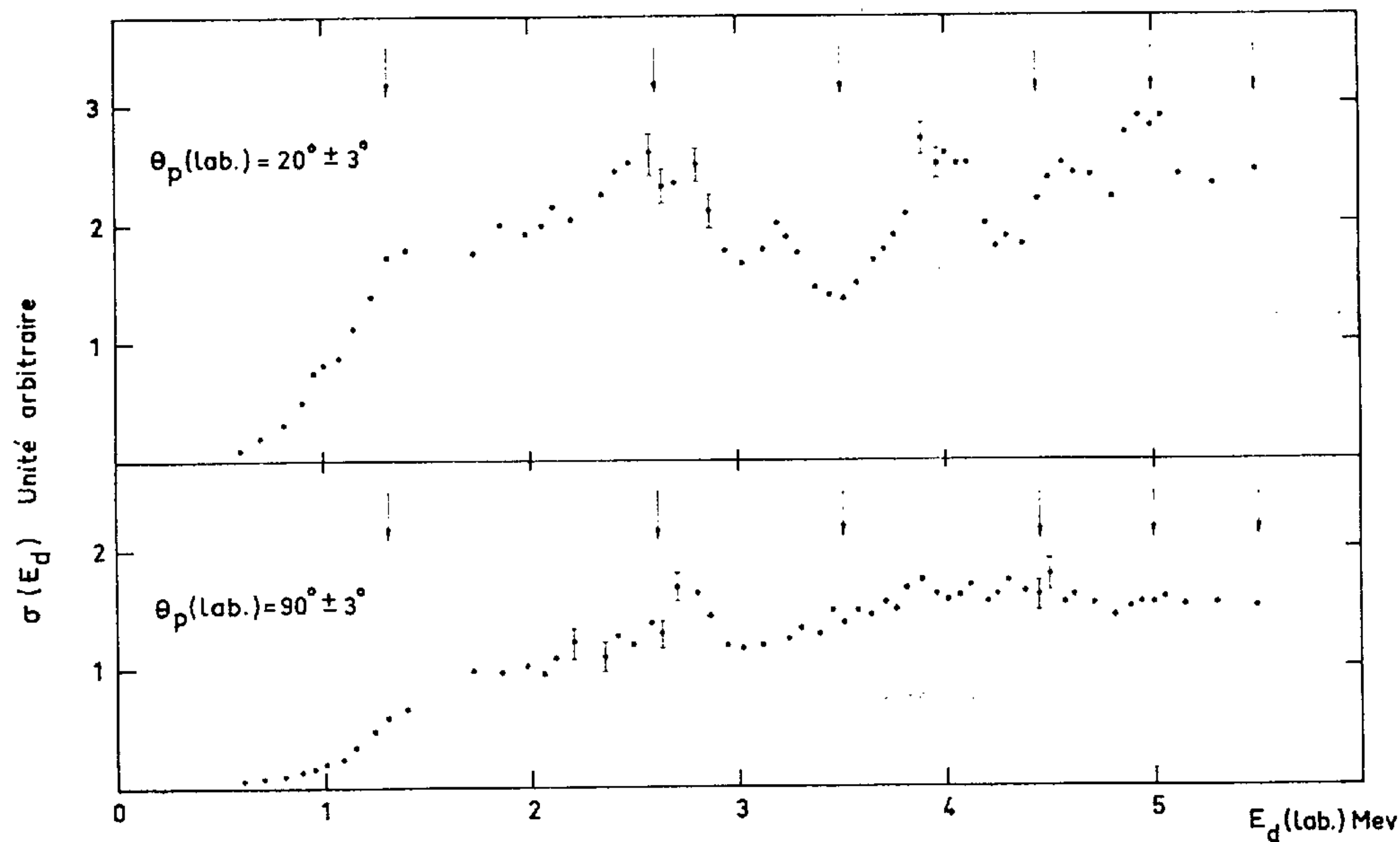


Fig. 1 $^{14}N(dp)^{15}N$ COURBES D'EXCITATION DES PROTONS RELATIFS AU NIVEAU FONDAMENTAL DE ^{15}N

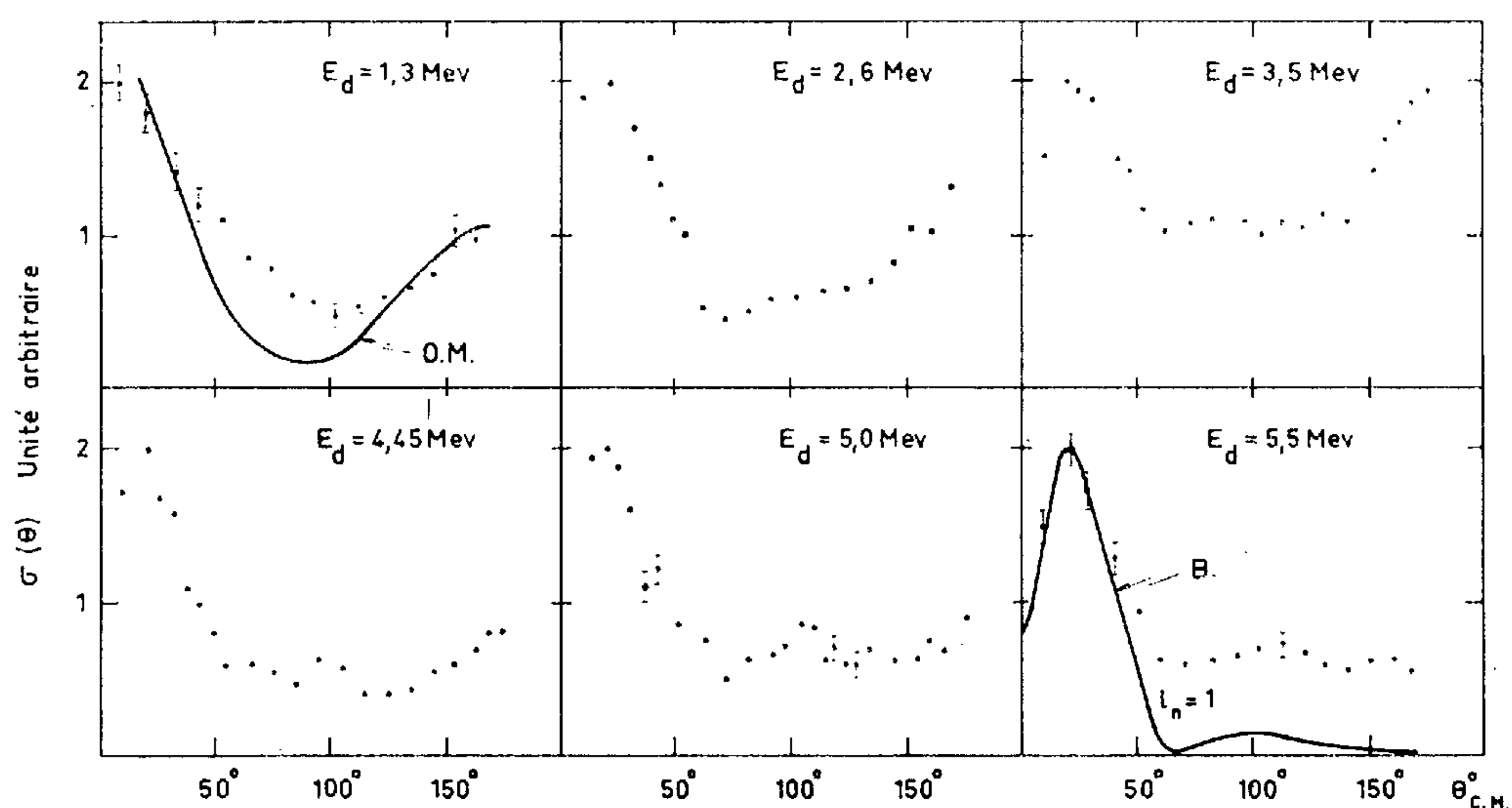


Fig. 2 $^{14}N(dp)^{15}N$ DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PROTONS RELATIFS AU NIVEAU FONDAMENTAL DE ^{15}N (Q = 8,61 Mev)

O.M. : Courbe théorique de Owen-Madansky
B. : Courbe théorique de Butler $r_0 = 5 \times 10^{-13}$ cm

de ^{16}O est liée aux règles de sélection $\Delta T = \mp 1$, donc seuls des états T = 1 sont excités dans ce second type de réactions ([5]). Il n'est donc pas étonnant

qu'apparaisse une différence de structure suivant qu'on considère l'un ou l'autre type de réaction.

Il nous a paru intéressant d'étudier aussi dans ce domaine d'énergie des distributions angulaires de protons. Les mesures ont été faites à $E_d = 1{,}3$ 2,6, 3,5, 4,45, 5,0 et 5,5 MeV (*voir* flèches, *fig.* 1). L'allure des courbes expérimentales est assez rapidement changeante en fonction de l'énergie, mais toutes ont cependant un pic prononcé vers l'avant (*fig.* 2) et leur interprétation, à l'aide de la théorie simplifiée de Butler (6) est en accord avec la valeur $l_n = 1$ pour le moment angulaire orbital du neutron capturé, ce qui laisse supposer que l'interaction directe prédomine dans cette réaction et pour toutes les énergies.

Ainsi une autre possibilité permettant d'expliquer la différence du nombre de niveaux obtenus dans ^{16}O suivant qu'on se réfère à la réaction $^{14}\text{N} + d$ ou aux réactions $^{16}\text{O} + \gamma$, est de considérer que ces dernières passent par l'intermédiaire du noyau composé alors que la première procède essentiellement par interaction directe. Un calcul d'interaction directe utilisant la théorie de Owen-Madansky (7) que nous avons effectué à $E_d = 1{,}3$ MeV en particulier ($r = 3{,}5.10^{-13}$ cm; $R_1 = 6.10^{-13}$ cm; $R_2 = 7.10^{-13}$ cm ; $\Lambda_2/\Lambda_1 = 0{,}7$) est en accord avec la distribution angulaire expérimentale et explique assez bien la remontée aux grands angles.

Une étude de distributions angulaires et de courbes d'excitation faite sur la réaction $^{14}\text{N}\,(d, n)^{15}\text{O}$ (4) dans le même domaine d'énergie conduit à des résultats similaires.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) F. Ajzenberg-Selove et T. Lauritsen, *Nuclear Physics*, 11, 1959, p. 1.
(2) N. Kawaï, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 157; W. M. Jones et coll., *Nuclear Physics*, 26, 1961, p. 203; S. Morita et coll., *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 361.
(3) J. L. Weil et K. W. Jones, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1975.
(4) T. Retz-Schmidt et J. L. Weil, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1079.
(5) M. Gell-Mann et V. L. Telegdi, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 169.
(6) S. T. Butler, *Proc. Roy. Soc.*, A 208, 1951, p. 559; C. R. Lubitz, *Numerical table of Butler-Born approximation stripping cross sections*, University of Michigan, 1957.
(7) G. E. Owen et L. Madansky, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1766.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement γ émis au cours de la transmutation thorium 234 (uranium X_1) → protactinium 234 métastable (uranium X_2).* Note de MM. **Roger Foucher**, **Jean Mérinis**, **Alceu de Pinho** et **Manuel Valadares**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude, par spectrographie magnétique à 180°, du spectre d'électrons de conversion du rayonnement γ émis par le ^{234m}Pa. On déduit l'existence d'un rayonnement de 29,88 keV (E_2), de deux rayonnements de 63,21 ($M_1 + E_2$) et 63,64 (E_1) keV et de deux rayonnements de 93,08 (M_1) et 93,52 (E_1) keV.

On admettait, jusqu'à maintenant, que trois rayonnements γ étaient émis lors de la transmutation ^{234}Th → ^{234m}Pa : 29 keV, 63 keV et 92 (29 + 63) keV. La détermination de coefficients de conversion anormaux [(1), (2),] pour les rayonnements de 92 keV considéré comme un M_1, et de 29 keV considéré comme un E_1 (+ M_2) nous a incités à étudier de nouveau son spectre de conversion pour essayer de détecter des anomalies dans les intensités relatives des raies de conversion.

Nous avons préparé les sources de UX_1 de la manière suivante :

L'uranium X_1 extrait par solvants (3) d'une solution de plusieurs kilogrammes de nitrate d'uranyle, est purifié par volatilisation selon une méthode générale décrite précédemment (4).

Spectre avec pré-accélération.				Spectre normal.			
Niveau.	E_e (keV).	E_γ (KeV).	$\bar{E}_\gamma$ (KeV).	Niveau.	E_e (keV).	E_γ (keV).	$\bar{E}_\gamma$ (keV).
L_{II}	9,53	29,83	–	L_{II}	22,87	43,82	–
L_{III}	13,15	29,87	29,86	M_{II}	24,90	29,90	–
?	15,02	–	–	M_{III}	25,65	29,90	29,90
?	15,26	–	–	L_{III}	26,70	43,86	–
L_{II}	22,95	43,90	–	M_{II}	38,78	43,96	–
M_{II}	24,87	29,87	–	M_{III}	39,64	43,94	43,89
M_{III}	25,69	29,86	–	L_I	42,52	63,62	–
L_{III}	26,73	43,89	–	L_{II}	43,37	63,67	63,64
M_V	38,72	43,90	43,90	L_{III}	46,91	63,63	–
M_{III}	39,62	43,92	–	L_I	71,92	93,02	–
L_I	42,12	63,22	63,21	L_I	72,36	93,46	–
L_I	42,58	63,68	63,64	L_{II}	72,72	93,02	–
L_{II}	42,90	63,20	–	L_{II}	73,16	93,46	–
L_{II}	43,33	63,63	–	M_I	87,75	93,11	93,08
L_{III}	46,91	63,63	–	M_{II}	88,09	93,09	93,52
L_I?	53,05	74,15?	–	N_I	91,77	93,14	–
				O_I	92,86	93,15	–
$\Delta E\,(63' - 63)_{moy} = 0,43$				$\Delta E\,(93' - 93)_{moy} = 0,44$			

Moyenne des deux spectres : 29,88 ; 63,21 ; 63,64 ; 93,08 ; 93,53 keV ; 43,89

L'oxyde d'uranium enrichi (quelques milligrammes) est soumis pendant 20 h à l'action d'un faible courant d'argon saturé de CCl_4, dans un tube

de quartz le long duquel est établi un gradient de température entre 800 et 60°C. Les divers chlorures formés sont recueillis dans des zones du tube bien séparées. Celle correspondant au dépôt de UX_1, délimitée par la mesure de son rayonnement, est découpée. L'activité est ensuite dissoute dans le minimum d'acide chlorhydrique très pur, qu'on évapore finalement sur un support en or de $15 \times 1{,}5$ mm. Le rendement de l'opération varie de 20 à 60 %.

L'analyse des raies d'électrons de conversion a été faite en employant des spectrographes magnétiques à 180° dont un muni d'un dispositif de pré-accélération (région des faibles énergies) ([5]). Le tableau I contient les énergies déterminées, par comparaison avec un spectre du dépôt actif du thoron, l'interprétation donnée à ces raies et les énergies des rayonnements γ correspondantes.

Cette étude nous permet de conclure, comme on le voit dans le tableau, que le rayonnement de 92 keV est un doublet (les deux raies étant séparées de $0{,}44 \pm 0{,}02$ keV) de même que, le rayonnement de 63 keV, dont les deux raies sont séparées de $0{,}43 \pm 0{,}02$ keV. L'intervalle de ces doublets est, dans la précision des mesures, le même.

L'étude des intensités relatives des raies de conversion permet d'aboutir aux conclusions suivantes, en ce qui concerne la nature et polarité des rayonnements :

a. le rayonnement de 29 keV est un E_2 pur, alors qu'on le considérait comme un mélange $E_1 + M_2$;

b. le rayonnement de 63,64 keV est un E_1 et le rayonnement, plus faible, de 63,21 est probablement un mélange $M_1 + E_2$;

c. le rayonnement, très intense en électrons, de 93,08 keV est un M_1 pur et le rayonnement beaucoup plus faible de 93,52 keV est, probablement, un E_1.

On peut, d'ailleurs, calculer le coefficient de conversion de ce nouveau rayonnement de 93,52 keV sachant que le coefficient global de conversion est $2{,}1 \pm 0{,}2$, que le rayonnement γ de 93,08 est un M_1 normal et que le rapport des intensités des raies de conversion des deux rayonnements est de l'ordre de 4/100. On trouve la valeur $\sim 0{,}14$ en bon accord avec la valeur théorique (0,12) d'un rayonnement dipolaire électrique ([6]).

La discussion du schéma de niveau du ^{234m}Pa qu'on peut déduire de ces résultats fera l'objet d'une communication ultérieure.

([1]) R. Foucher, *J. Phys. Rad.*, 29, 1959, p. 508; *Thèse*, Paris, 1961.
([2]) A. M. Adamson, M. Duquesnes et R. Foucher, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
([3]) R. Muxart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8, 1900, p. 803.
([4]) J. Merinis et G. Bouissières, *Ann. Chim. Acta*, 25, 1961, p. 498.
([5]) S. Rosenblum, J. Dionisio et M. Valadares, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 112.
([6]) L. Sliv et M. Band, *Tables de coefficients de conversion interne*, Moscou, Leningrad, 1958.

RADIOACTIVITÉ. — *Spectre d'électrons de conversion des niveaux excités du tungstène* 182. Note (*) de M. **Jaime Araujo Moreira**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié avec des spectrographes magnétiques à focalisation semi-circulaire le spectre de conversion interne et le spectre d'électrons Auger émis au cours de la transmutation $^{182}Ta \rightarrow {}^{182}W$. A partir des rapports de conversion de divers γ on en a déterminé la nature de la transition (pour quelques-unes, pour la première fois). En particulier, on ne confirme pas la normalité de ces rapports pour le E_1 de 152,5 keV. Les multipolarités déterminées à partir des rapports des sous-niveaux L sont cohérentes avec les rapports respectifs des sous-niveaux M obtenus à partir des tables de Rose.

Le noyau du ^{182}W est un noyau très déformé qui a été étudié soit dans la transmutation $^{182}Ta \rightarrow {}^{182}W$ (1), soit dans celles du ^{182}Re (13 h) ^{182}W et ^{182}Re (60 h) ^{182}W [(2), (3)]. On a expliqué ses niveaux d'excitations comme des excitations collectives : il y aurait une bande de rotation fondamentale, à laquelle se superposeraient, après une « cesure » qui s'étend jusqu'au-dessus de 1000 keV, plusieurs autres bandes rotationnelles sur des niveaux de base vibrationnels (4), (5)].

On a utilisé pour l'étude du spectre de conversion une source préparée avec le séparateur d'isotopes d'Orsay, à partir d'un chlorure de tantale à très haute pureté, irradié dans la pile de Saclay. Les spectrographes ont été du type semi-circulaire classique avec enregistrement photographique (sur film Ilfex). Les clichés ont été analysés avec un microdensitomètre Vassy et les courbes obtenues corrigées en intensité et énergie.

Grâce à la qualité de la source et à l'utilisation de champs faibles et uniformisés à 1/1000 la résolution a été suffisamment bonne pour obtenir, en général, une séparation non seulement des raies de conversion dans les différentes couches Li, mais aussi des raies Mi; les divers rapports ont pu être confrontés entre eux et avec les valeurs théoriques (tables de Rose pour la conversion dans les sous-niveaux M).

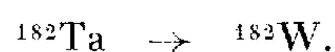
Les raies de conversion de ^{182}W se séparent assez nettement en deux groupes : celles au-dessous de 300 keV et celles au-dessus de 800. Le résultat le plus intéressant relatif à ce dernier groupe a été l'observation de la raie K du γ de 892,4 keV. On présente ci-après un tableau des résultats relatifs à des raies du premier groupe.

On a aussi observé divers groupes d'électrons Auger soit de la série K, soit de la série L (dans les clichés avec accélération). Pour la série K un certain nombre de raies sont superposées soit aux raies L de KJ et FD

ou à d'autres raies Auger. On peut cependant distinguer assez nettement les groupes suivants :

	Intensité relative.		Intensité relative.
KL_IL_I (45,1 keV).......	1	KL_IM_I (54,5 keV).........	0,5
KL_IL_{II} (45,7 »).......	1,49	KL_IM_{II} (54,7 »).........	0,3
$KL_{II}L_{II}$ (46,2 »).......	0,05	KL_IM_{III} (54,9 »).........	0,6
KL_IL_{III} (46,92 »).......	1,82[D]	$KL_{III}M_{II}$ (56,6 »).........	0,3
$KL_{II}L_{III}$ (47,5 »).......	2,68	$KL_{III}M_{III}$ (56,9 »).........	0,6
$KL_{III}L_{III}$ (48,82 »).......	2,0	$KL_{III}N_I$ (58,7 »).........	0,2

En général, les valeurs sont supposées ne pas avoir d'erreurs supérieures à 15 % (à l'exception des raies Auger peu intenses et des raies marquées f).


$^{182}Ta \rightarrow {}^{182}W$.

Rapports de conversion (E < 300 keV).

Transition (*) (keV).	$\frac{K}{L_I + L_{II}}$.	$\frac{L_I}{L_{II}}$.	$\frac{L_{II}}{L_{III}}$.	$\frac{L_I + L_{II}}{L_{III}}$.	$\frac{L_I + L_{II}}{M}$.	$\frac{M_I}{M_{II}}$.	$\frac{M_{II}}{M_{III}}$.	Type.
ED (32).....	–	1,6	0,5	–	–	1,4	0,5[D]	E_1
		(1,5)	(0,5)			(1,4)	(0,66)	
HG (42,7)...	–	1,0[D]	0,7[f]	–	–	f	f	E_1?
		(1,7)	(0,6)					
KJ (65,8)...	–	7,3	2,0[D]	–	3,3	7,2	3,0	99 % M_1 1 % E_2
		(7,2)	(2,7)		(2,2)	(6,9)	(2,9)	
FD (67,8)...	–	3,0	0,79	–	–	[D]	[D]	E_1
		(2,5)	(0,83)					
HF (84,7)...	3	2,5	1,3	–	–	1,3[D]	1,5	88 % M_1 12 % E_2
	(4,5)	(2,5)	(1,3)			(1,2)	(1,5)	
BA (100,1)...	0,54	0,04	1,1	–	2,2	0,16[f]	1,10[D]	E_2
	(0,69)	(0,053)	(1,095)		(1,1)	(0,10)	(1,02)	
JH (113,7)...	5,0	3,4	1,6	–	–	–	–	89 % M_1 11 % E_2
	(4,7)	(3,5)	(1,6)					
HD (152,5)...	6,2	6,1[f]	0,8[f]	–	–	–	–	E_1
	(6,6)	(5,7)	(1,0)					
JG (156,4)...	6,0	–	–	4[f]	–	–	–	E_1?
	(6,6)			(6,7)				
KH (179,4)...	4,06	1,7[D]	1,6	–	2,5	–	–	55 % M_1 45 % E_2
	(4,48)	(1,7)	(1,56)		(1,3)			
JF (198,4)...	1,6	0,4[D]	1,4	–	–	[D]	[D]	E_2
	(2,2)	(0,36)	(1,44)					
KG (222,0)...	6,8	–	~1	4[f]	–	–	–	E_1?
	(7,6)			(7,3)				
CB (229,3)...	1,8	0,5[D]	1,4	–	3,4[f]	–	–	E_2
	(2,5)	(0,47)	(1,58)		(2,8)			
KF (264,0)...	1,8	–	–	2	2,7	–	–	E_2
	(1,3)			(2,6)	(1,62)			

( ) Valeurs interpolées des tables de Sliv (les valeurs de Rose sont comparables).

(*) On n'a pas réalisé de mesures particulièrement précises d'énergie. Les valeurs indiquées sont celles de la littérature avec lesquelles nos résultats sont d'accord. La désignation des transitions est celle de Murray.

[D], une des valeurs au moins obtenue par décomposition d'une raie complexe.

f, une des raies au moins très faible.

On peut remarquer que les rapports de conversion pour les sous-niveaux M sont en bon accord avec le type de radiation ou degré de mélange déterminés à partir des rapports des L. Les K/L expérimentaux sont seulement très légèrement inférieurs aux valeurs théoriques; pour quelques E_2, cependant, la déviation atteint 30 % (imprécision des mesures ?). Les rapports L/M sont en moyenne de 50 % au-dessus des valeurs théoriques de Rose, ce qui a déjà été remarqué par d'autres auteurs.

Pour la première fois, on a séparé non seulement un certain nombre de raies Mi, mais aussi de raies Li comme celles de HG, JG dont les valeurs des rapports sont en accord avec une classification E_1 des transitions. La classification des JH a été basée sur les rapports des L. Ces rapports ne sont pas perturbés par les L très faibles de KI (par ailleurs séparées de celles de JH).

Nos mesures nous ont conduit à des degrés de mélange $M_1 + E_2$ parfois assez différents de ceux trouvés auparavant. En outre, les rapports K/L, L_I/L_{II} et L_{II}/L_{III} du rayonnement 152 keV correspondent à ceux d'un E_1 normal, ce qui contredit la conclusion de (3) basée exclusivement sur le rapport K/L.

On peut encore ajouter que, en général, les rapports des intensités des raies de conversion K que nous avons mesurés correspondent à ceux qu'on peut déduire des intensités de (1) en admettant la nature et la polarité indiquées dans le tableau.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) MURRAY, BOEHM, MARMIER et DUMOND, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1007.
(2) C. J. GALLAGHER Jr, et J. O. RASMUSSEN, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1730.
(3) C. J. GALLAGER Jr, J. O. NEWTON et V. S. SHIRLEY, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1298.
(4) ALAGA, ALDER, BOHR et MOTTELSON, *Kgl. Danske Videnskab-Selskab. Mat. Fys. Medd*, 29, n° 9, 1955.
(5) B. HARMATZ, T. H. HANDLEY et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1758.

[*Laboratoire de l'Aimant-Permanent, Orsay (Seine-et-Oise). Fondation C. Gulbenkian (Portugal.)*]

RADIOACTIVITÉ. — *Spectres γ et périodes des isotopes 170 et 171 de l'hafnium et du lutécium.* Note de MM. **Jacques Valentin**, **Jean-Louis Sarrouy** et **Isaac Chavet**, présentée par M. Francis Perrin.

Des sources séparées isotopiquement ont permis d'identifier les spectres γ des isotopes 170 et 171 de l'hafnium et du lutécium et de déterminer que la période de l'hafnium 171 était égale à 10,7 ± 0,3 h et que celle de l'hafnium 170 avait pour valeur 12,2 ± 0,5 h.

Les raies de conversion de ^{171}Hf ont été précédemment étudiées au moyen de spectrographes β à 180°, après irradiation d'oxyde d'ytterbium enrichi en ^{171}Yb par des α de 38 MeV au cyclotron de Berkeley ([1]).

Étudiant la désintégration de ^{170}Hf dans des spectrographes du même type, on a obtenu des raies de conversion de ^{170}Hf et ^{171}Hf sur les mêmes plaques photographiques. En comparant, par exemple, la raie K de la transition de 208,8 keV de l'isotope 170 et la raie K de la transition de 220,0 keV de l'isotope 171, on a constaté que les périodes de ces deux isotopes devaient être du même ordre de grandeur et même, que celle de l'isotope 170 était légèrement supérieure. Or, les valeurs données pour ^{171}Hf sont : 16 h ([2]), 12 h ([3]), 13 h ([4]) et celles données pour ^{170}Hf sont : 112 mn ([2]) et 9 h ([5]).

Les procédés d'extraction chimique ne permettant pas d'identifier facilement deux isotopes ayant des périodes du même ordre de grandeur, on a utilisé le séparateur à double déviation magnétique du laboratoire d'Orsay ([6]).

Les activités ont été produites par irradiation de $^{175}Lu_2O_3$, par des protons de 78 MeV au synchrocyclotron d'Orsay. Pour éliminer toute trace d'isobares produits par d'autres réactions que les (p, xn), les terres rares ont été extraites par chromatographie sur résine anionique ([7]).

La source d'ions du séparateur ne peut fonctionner qu'avec des composés volatils, de préférence des chlorures. Mais, du fait même de leur volatilité et de leur instabilité, les chlorures sont difficiles à irradier au synchrocyclotron. Une chloruration *in vitro*, après irradiation, formant des oxychlorures non volatils, on a été amené à faire la chloruration par un courant de CCl_4 à l'intérieur même du séparateur. A cet effet, on a adapté à la source d'ions du séparateur ([6]) la technique décrite par Sidenius et al. ([8]).

Les sources ainsi préparées ont été étudiées pendant 22 jours au moyen d'un cristal NaI 7,5 × 7,5 cm relié à un analyseur à 256 canaux.

Le spectre γ de ^{171}Hf (*fig.* 1) met en évidence des rayonnements de 122, 188, 295, 345, 470, 660, 860 et 1070 keV. Le pic d'énergie maximale se trouve aux environs de 2 MeV. La courbe de décroissance indique pour ^{171}Hf une période de 10,7 ± 0,3 h et pour ^{171}Lu 194 h, ce qui est en accord avec la valeur 8,1 jours donnée par Harmatz et al. ([9]).

Le spectre γ de ${}^{171}Lu$ (*fig.* 2) manifeste un pic très intense de 740 keV, ce qui rend très vraisemblable le schéma de niveaux de Harmatz [10]. Des études de coïncidences γ-γ sont en cours.

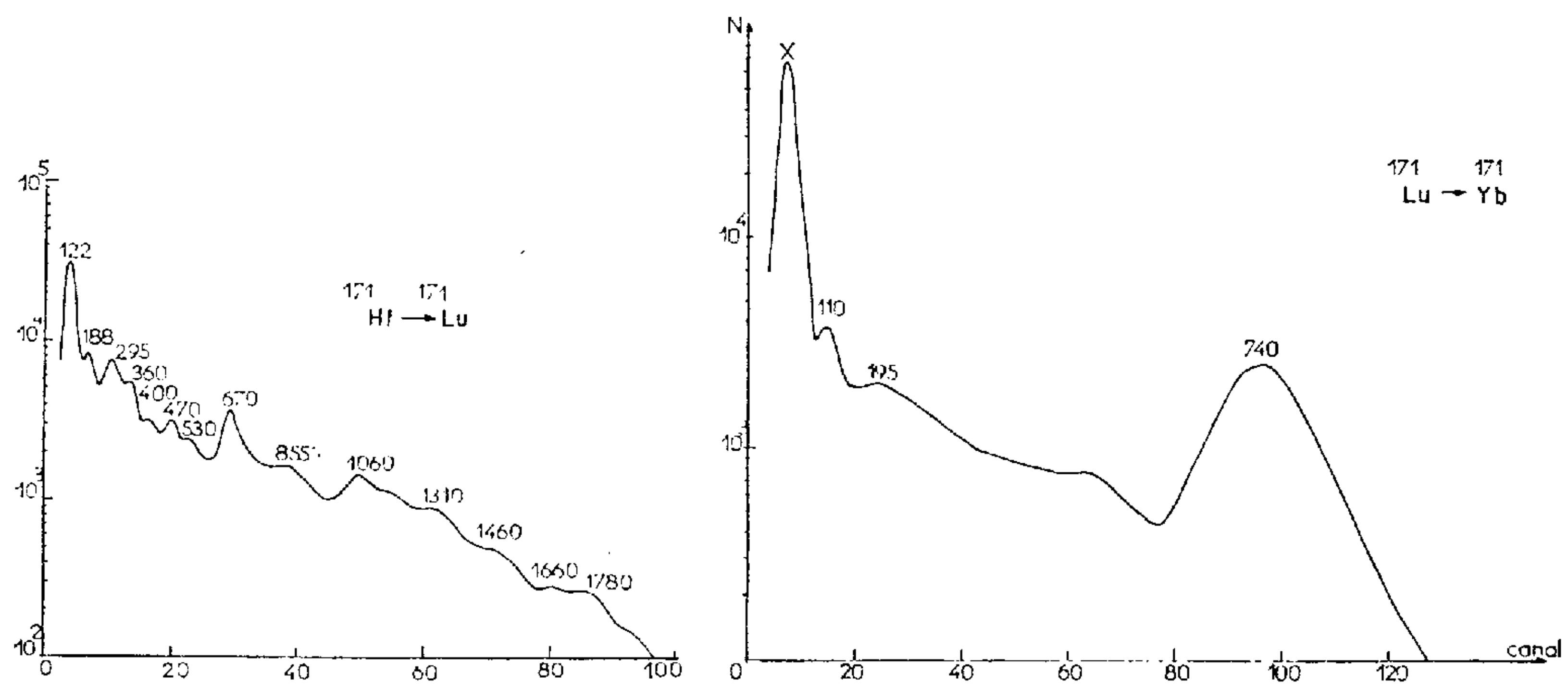


Fig. 1.

Fig. 2.

Le spectre γ de ${}^{170}Hf$ (*fig.* 3) montre qu'il n'y a pas de γ supérieur à 770 keV. Les pics les plus intenses sont ceux de 120, 164, 208, 290, 350, 485, 575, 620 et 770 keV. La courbe de décroissance montre que la période

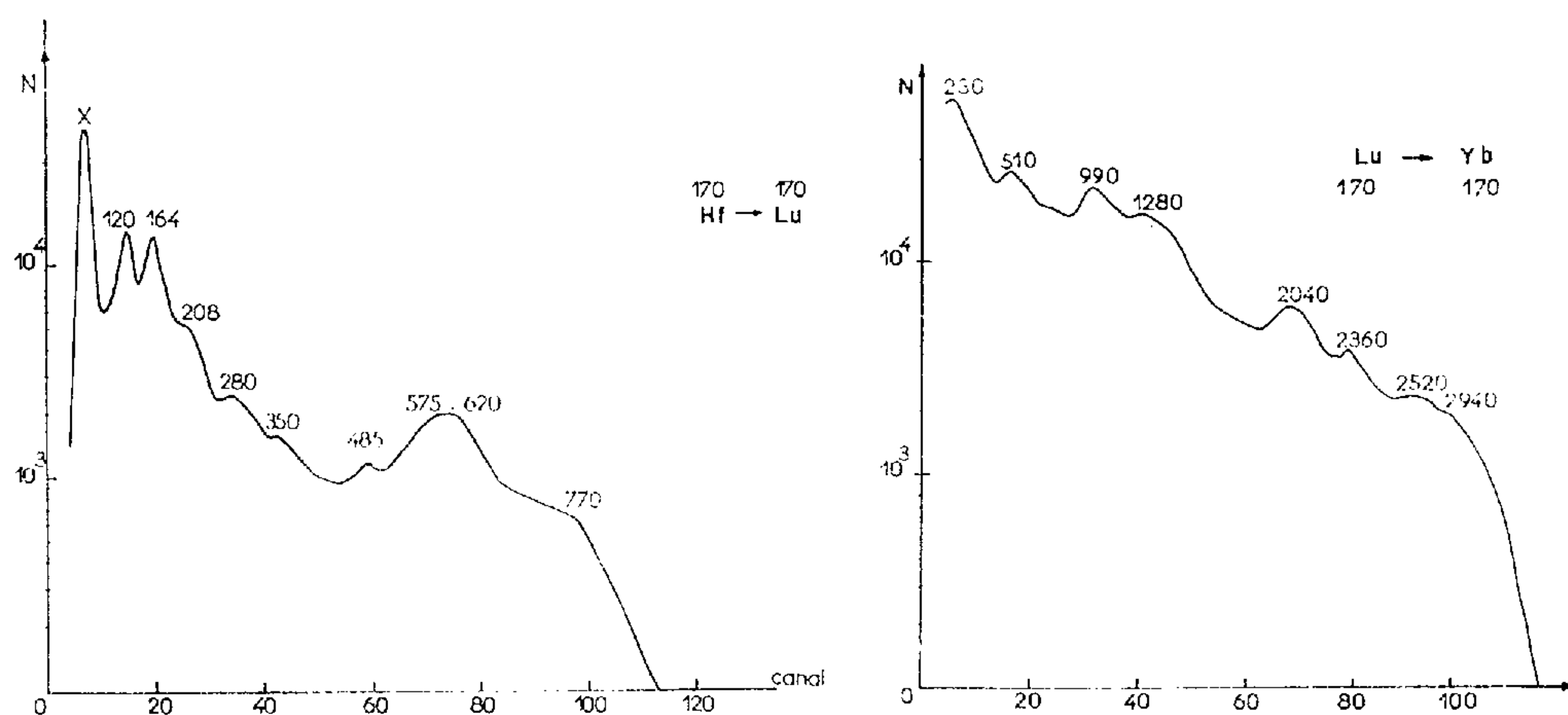


Fig. 3.

Fig. 4.

de ${}^{170}Hf$ est égale à $12,2 \pm 0,5$ h et celle de son descendant ${}^{170}Lu$ à 43 h, ce qui est également en accord avec la valeur 1,9 jour trouvée par Harmatz [10].

Le spectre γ de ${}^{170}Lu$ (*fig.* 4) met en évidence des γ de 510, 990, 1280, 1650, 2 035, 2 360, 2 520 et 2 940 keV en accord avec le spectre donné par Wilson et al. [11].

Le ^{170}Hf obéit donc à la règle empirique qui constate, qu'en général, un noyau aboutissant à un impair-impair a une période plus longue que les deux isotopes impairs qui l'encadrent.

(1) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, Communication privée (non publié).
(2) G. WILKINSON et H. G. HICKS, *Phys. Rev*, 81, 1951, p. 540.
(3) W. E. NERWIK et G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1092.
(4) V. I. BARANOVSKII et A. V. KALYAMIN, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 23, 1959, p. 831.
(5) E. R. MERZ et A. A. CARETTO Jr., *Phys. Rev.*, 22, 1961, p. 1558.
(6) R. BERNAS, J.-L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191.
(7) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, *Nucl. Phys.*, 31, 1962, p. 353.
(8) O. SIDENIUS et O. SKILBREID, *Electromagnetic separation of Radioactive isotopes* (*Vienna Symposium*), Springer, 1961, p. 243.
(9) B. HARMATZ, T. H. HANDLEY et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1082.
(10) B. HARMATZ, T. H. HANDLEY et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1345.
(11) R. G. WILSON et M. L. POOL, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 980.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesures des sections efficaces d'échange de charge inélastique des mésons* K^+ *dans l'hydrogène à* 1,12 *et* 1,45 GeV/C.

Note de MM. **David Berley, Elihu Boldt, Jean Crussard, Jean Duboc, Philippe Eberhard, Roger George, Victor Henri,** Mme **Françoise Lévy** et M. **Jacques Poyen**, transmise par M. Francis Perrin.

Les sections efficaces d'échange de charge inélastique correspondant à la réaction $K^+ + P \to K^0 + P + \pi^+$ ont été mesurées pour des mésons K^+ d'impulsion moyenne 1,12 et 1,45 GeV/C. Les valeurs obtenues sont respectivement $4,2 \pm 0,4$ mb pour 1,12 GeV/C, toutes corrections faites, et, $5,4 \pm 0,6$ mb pour 1,45 GeV/C.

Un faisceau séparé de méson K^+ d'impulsion moyenne 1,12 GeV/C a été construit auprès de l'accélérateur Saturne du Centre d'Études Nucléaires de Saclay dans le but d'étudier l'interaction des mésons K^+ dans l'hydrogène.

Nous avons envoyé ce faisceau dans la chambre à bulles à hydrogène liquide de 35 cm du Laboratoire de Physique corpusculaire à haute énergie, et nous avons pris au total 200 000 photographies.

Le flux des mésons K^+ dans la chambre a été déterminé en comptant le nombre de désintégrations K^+ donnant un seul secondaire chargé. Pour minimiser les erreurs systématiques de mesure une coupure a été effectuée pour les angles projetés inférieurs à 5°. Les distributions angulaires en projection ont été comparées à la répartition angulaire théorique pour un mélange de désintégrations $K^+ \to \mu^+ + \nu$ et $K^+ \to \pi^+ + \pi^0$. Les rapports de branchement de ces deux réactions étant respectivement 58,8 et 25,6 % nous avons admis que les autres processus de désintégration à une branche (9,92 %) suivaient une loi identique et nous avons normalisé la courbe à 94,32 %.

Le test du χ^2 calculé sur cette répartition est de 17 pour une valeur attendue $\bar{\chi}^2$ égale à 14. On obtient le nombre total de K^+ par l'homologie de la courbe théorique qui donne le χ^2 minimal (ceci conduit à faire une correction de 20,9 % pour la bande de 0 à 5°).

Comme vérification nous avons relevé le nombre de désintégrations à trois branches (mode de désintégration τ). Le rapport de branchement ainsi obtenu est de $5,75 \pm 0,4$ % pour une valeur théorique de 5,68 %.

Nous avons analysé les interactions à deux branches associées à une particule neutre (V^0) se désintégrant en deux branches dans la chambre (échange de charge du K^+).

Pour le domaine d'énergie considéré seules les réactions suivantes peuvent présenter une telle configuration :

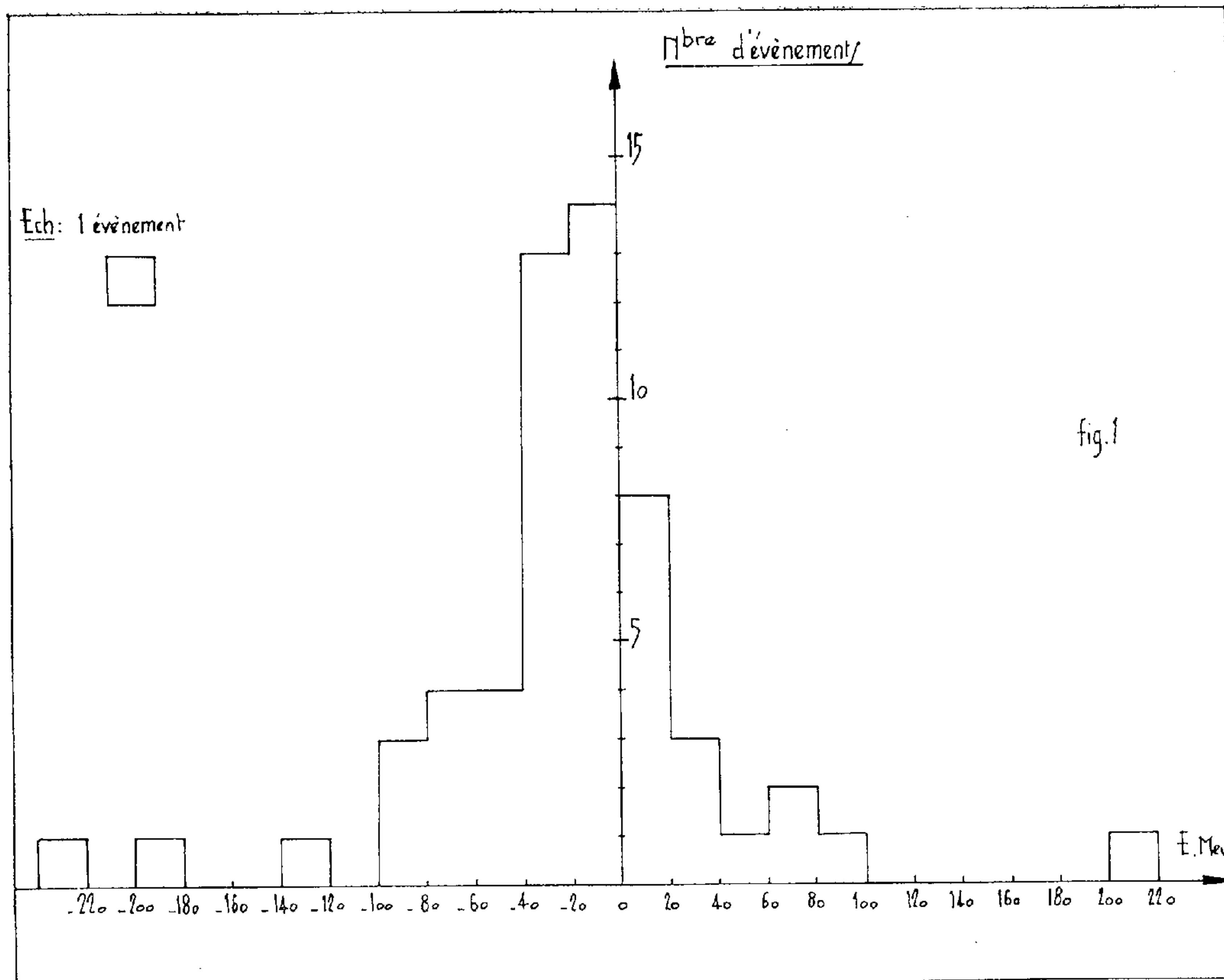
(1) $K^+ + P \to K^0 + P + \pi^+$;

(2) $K^0 + P + \pi^+ + \pi^0$ (ou $2\pi^0$);

(3) $K^+ + \pi^+ + \pi^+ + N$ $(+\pi^0)$.

Nous avons analysé complètement 64 événements parmi les 235 événements du type (1), (2) ou (3) attendus. Ceci correspond à l'étude intégrale d'un premier lot de 80 000 photographies. L'étude cinématique de chaque événement conduit à un χ^2 inférieur à 10 pour la réaction (1).

La figure représente l'énergie manquante pour les événements analysés. On voit que la contribution de la réaction (2) est tout à fait négligeable et *a fortiori* celle de la réaction (3).



Énergie manquante pour événements $K^+ + P \rightarrow K^0 + P + \pi^+$.
E représente la différence entre l'énergie des particules secondaires et l'énergie des particules primaires.

En conséquence, pour le calcul de la section efficace d'échange de charge inélastique nous avons pu nous servir d'un lot de 128 événements trouvés lors du dépouillement des films et considérer ces événements comme provenant tous de la réaction (1).

Les corrections pour l'efficacité du dépouillement et pour les désintégrations de K_1^0 dans la chambre ont été calculées, elles sont de 8 °/₀₀.

Nous avons supposé un rapport de branchement de 1/2 pour le $K^0 \rightarrow K_1^0$ et de 2/3 pour $K_1^0 \rightarrow \pi^+ + \pi^-$.

Nous avons trouvé une section efficace d'échange de charge inélastique de $4{,}2 \pm 0{,}4$ mb pour $K^+ + P \rightarrow K^0 + P + \pi^+$ à 1,12 GeV/C.

Un travail analogue a été fait sur un lot de photographies prises au C. E. R. N. (¹) pour des mésons K^+ de 1,45 GeV/C d'impulsion et nous avons obtenu pour tous les processus possibles des 74 événements trouvés :

$$K^+ + P \rightarrow K^0 + \text{nucléon} + \pi, \qquad (4)$$

une section efficace de $5{,}4 \pm 0{,}6$ mb.

(¹) M. CRESTI et al., *Conférence Internationale sur la Physique des Hautes Énergies*, C. E. R. N., 1962.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France* et *Département Saturne, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

NEUTRONIQUE. — *Fluctuations neutroniques du réacteur* Ulysse, *résultats expérimentaux et leur interprétation.* Note (*) de MM. **Augustin Blaquière** et **Jean Cazemajou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'application de la méthode d'intercorrélation au réacteur *Ulysse* a permis de vérifier certains résultats théoriques précédemment obtenus concernant les fluctuations neutroniques d'un réacteur nucléaire. Elle s'est révélée d'autre part comme une méthode de mesure des basses réactivités rapide et précise. Enfin il est apparu que, dans le cas des gros réacteurs elle pourrait fournir d'utiles renseignements sur les caractéristiques locales par exploration systématique des différentes régions.

1. *Principe de la méthode* [(1), (2)]. — Le réacteur est excité par un signal d'entrée aléatoire $e(t)$. Il en résulte une sortie $s(t)$ mesurée par un compteur. On effectue alors l'opération suivante, appelée « intercorrélation »

$$\varphi_{es}(\tau) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T e(t)\, s(t+\tau)\, dt \qquad (\tau, \text{ retard variable}).$$

On sait que cette fonction d'intercorrélation s'exprime à partir de la fonction d'autocorrélation $\varphi_{ee}(\tau)$ du signal d'entrée par la formule

$$\varphi_{es}(\tau) = \int_0^\infty h(t)\, \varphi_{ee}(\tau - t)\, dt,$$

où $h(t)$ est la réponse impulsionnelle du réacteur. Si l'entrée aléatoire excitatrice est un bruit blanc, $\varphi_{ee}(\tau)$ est alors proportionnelle à une impulsion de Dirac et $\varphi_{es}(\tau)$ devient proportionnelle à la réponse impulsionnelle du réacteur. Ceci suppose implicitement que le réacteur fonctionne en régime linéaire, stationnaire et ergodique. Cette méthode a l'avantage d'éliminer les bruits parasites non corrélés avec le signal $e(t)$.

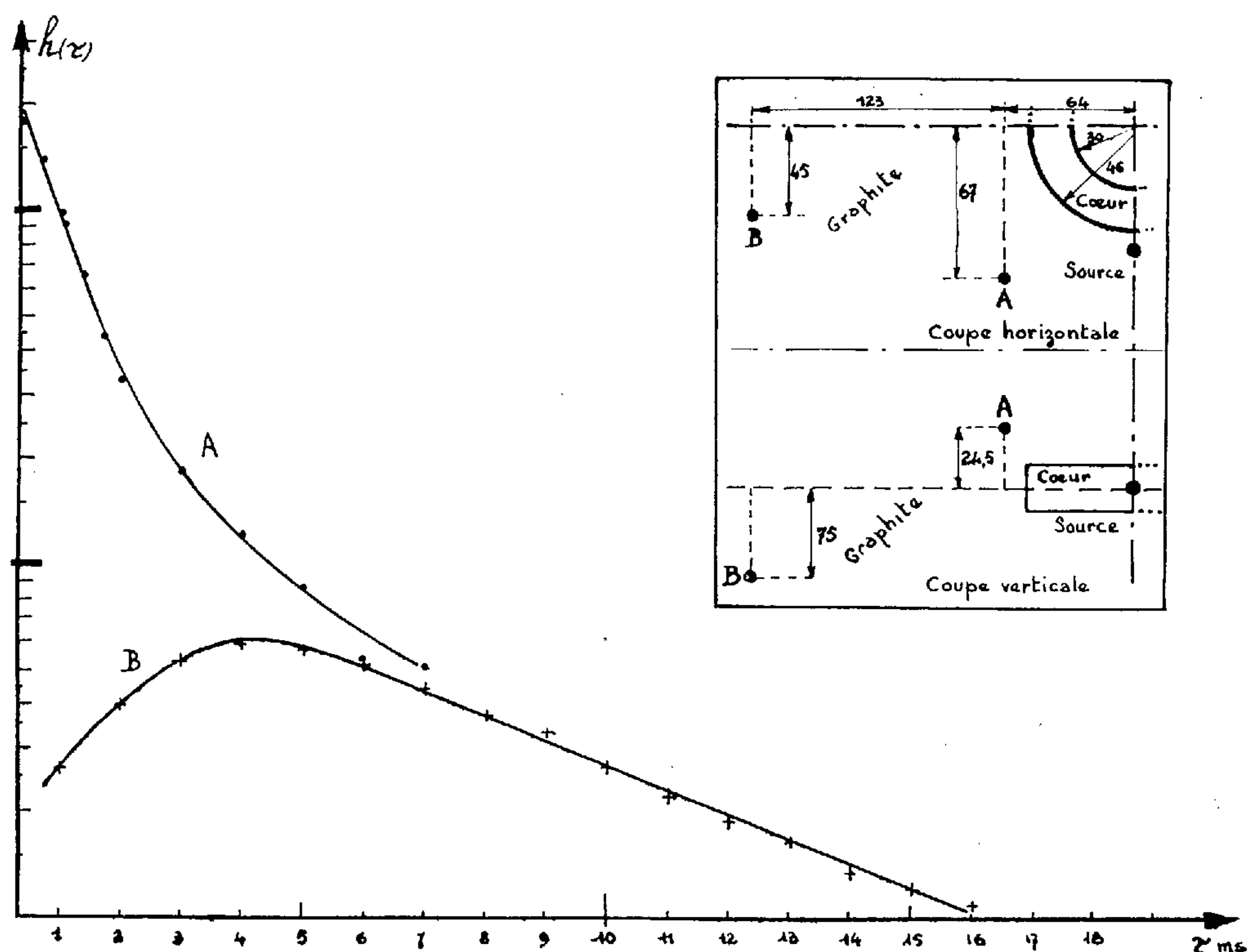
La réponse impulsionnelle $h(t)$ a été précisée dans un travail antérieur (3). En négligeant l'effet des neutrons retardés, ce qui est légitime aux basses réactivités, elle se compose de deux termes : (*a*) un terme de mise en équilibre entre la région du compteur et l'ensemble du réacteur, et (*b*) un terme d'évolution coordonnée avec l'ensemble du réacteur.

La méthode peut donc s'appliquer à une étude locale du réacteur et à une étude d'ensemble. Dans le cas des gros réacteurs, elle doit permettre d'effectuer une exploration systématique des différentes régions et fournir des renseignements sur les caractéristiques locales. Notamment on pourrait songer à l'appliquer aux problèmes de contamination locale et d'effet Wigner. L'étude d'ensemble permet une mesure de réactivité car pour les très basses réactivités la réponse impulsionnelle se réduit à

$$h(t) = A\, e^{-\alpha t}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\beta - \rho}{l(1-\rho)}$$

(ρ, réactivité, β, taux de neutrons retardés; l, durée de vie des neutrons dans le réacteur).

2. *Réalisation expérimentale.* — Ici l'excitation aléatoire est assurée par la source, pour des raisons de linéarité et d'absence d'inertie. L'excitation est fournie par un petit générateur de neutrons, de 2.10^8 n/s (en continu), d'énergie 14 MeV (réaction DT), piloté électroniquement par un générateur de créneaux pseudo-aléatoires. Ces créneaux sont engendrés par des circuits séquentiels à contre-réactions binaires [2] (générateur pseudo-aléatoire), qui fournissent également les retards nécessaires à



l'intercorrélation. L'intercorrélation est considérablement facilitée de ce fait et s'obtient aisément par des circuits digitaux classiques en comptant le nombre total d'impulsions données par un détecteur de neutrons d'une part, et le nombre d'impulsions de ce détecteur en coïncidence avec les créneaux du générateur pseudo-aléatoire. La fonction d'autocorrélation des créneaux est très sensiblement une impulsion de Dirac.

L'accélérateur (dimensions extérieures 500×80 mm) est introduit dans un canal horizontal du réacteur, à la place indiquée sur le schéma (source). Le canal est obstrué par un bouchon de paraffine permettant le passage des câbles d'alimentation. Le réacteur est sous-critique, toutes barres en butée basse. Nous avons utilisé un compteur à BF_3 de sensibilité 40 coups/n.s.cm^2.

3. *Résultats expérimentaux.* — La figure ci-contre donne deux types de réponse impulsionnelle, pour des positions du compteur indiquées (A et B). Ces réponses (représentées en coordonnées semi-logarithmiques) mettent en évidence les deux types de comportement indiqués au paragraphe 1 (*a* et *b*). La courbe A correspond aux régions voisines de la source et la courbe B aux régions plus lointaines. Ces résultats relèvent de la théorie précédente (³) : la région A se trouve surpeuplée en neutrons thermiques dans les conditions initiales, alors que la région B est déficitaire. Après établissement du quasi-équilibre les deux évolutions sont du même type : la loi asymptotique est la même et conduit à la valeur de l'antiréactivité qui, dans nos conditions expérimentales, a été trouvée égale à — 5 200 p. c. m. La précision est de l'ordre de quelques pour-cent. Ces courbes ont été relevées en quelques minutes.

Le Professeur T. Stern et M. J. Valat ont pris part à la réalisation expérimentale.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(¹) Wiesner et Lee, *I. R. E. National Convention*, New-York, 1950.

(²) Stern, Valat et Cazemajou, *B. I. S. T.*, n° 61, mai 1962.

(³) Blaquière et R. Pachowska, Rapport C. E. A., n° 2115, 1962.

[*Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires Boîte Postale* n° 6, *Gif-sur-Yvette* (*Seine-et-Oise.*)]

DIFFRACTION NEUTRONIQUE. — *Structure magnétique des alliages* YCo_5 *et* $HoCo_5$. Note (*) de MM. **Williams James, Rémy Lemaire** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

Dans cette Note, nous rapportons les premières mesures par diffraction neutronique dans le système de composés métalliques AB_5 où A est une terre rare ou Y, et B un métal de transition. La structure AB_5 appartient au type $CaCu_5$ [(1), (2)] (groupe $P\,6/mmm$ D^1_{6h}), A en (000), $2\,B_I$ en $\pm(\frac{1}{2}\frac{2}{3}0)$ et $3\,B_{II}$ en $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

Nous décrivons ici YCo_5 et $HoCo_5$ préparés par fusion des métaux sous atmosphère d'argon dans des creusets d'alumine. De faibles traces de A_2O_3 et de $ACoO_3$ ont été détectées.

YCo_5. — Les interactions entre les atomes sont ferromagnétiques. Vue l'absence de toute contribution magnétique aux raies $(00l)$, l'orientation des spins est suivant l'axe c du cristal. Adoptant une valeur de spin apparent $S(Co) = 0{,}87$ (pratiquement égale à celle du cobalt métallique), déduite des intensités à l'aide du facteur de forme de Nathans (3), et une amplitude de diffusion $b_Y = (0{,}75 + 0{,}05) \cdot 10^{-12}$ cm, l'accord entre intensités observées et calculées (tableau I) est excellent, car le facteur de confiance

$$R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \quad \text{est } 0{,}03.$$

TABLEAU I.

Intensités observées et calculées.

$I_{nucl} = pF^2$ (p, multiplicité des plans; F, facteur de structure nucléaire).

YCo_5 : 300°K.

hkl.	I_{nucl}.	I_{mag}.	I_{calc}.	I_{obs}.
100	4	48	52	50
001	5	0	5	6
101	72	0	72	75
110	64	10	74	76
200-111	388	145	533	526
002	85	0	85	86
201	8	177	185	188
102	3	15	18	14

$HoCo_5$. — Les figures 1 et 1 *bis* représentent le spectre de diffraction aux températures de 300 et 4,2°K. Une fois connu le comportement du cobalt, les diagrammes s'interprètent par des configurations de spins ferrimagnétiques, le sens du spin de holmium étant opposé à celui du

cobalt. A 300°K, le holmium possède un spin effectif [on a utilisé le facteur de forme donné par Koehler ([4])] de $S = 2$. En étudiant le rapport I_{obs}/I_{calc} (θ), où θ est l'angle des spins avec l'axe c, le meilleur accord est trouvé pour $\theta = 22°$.

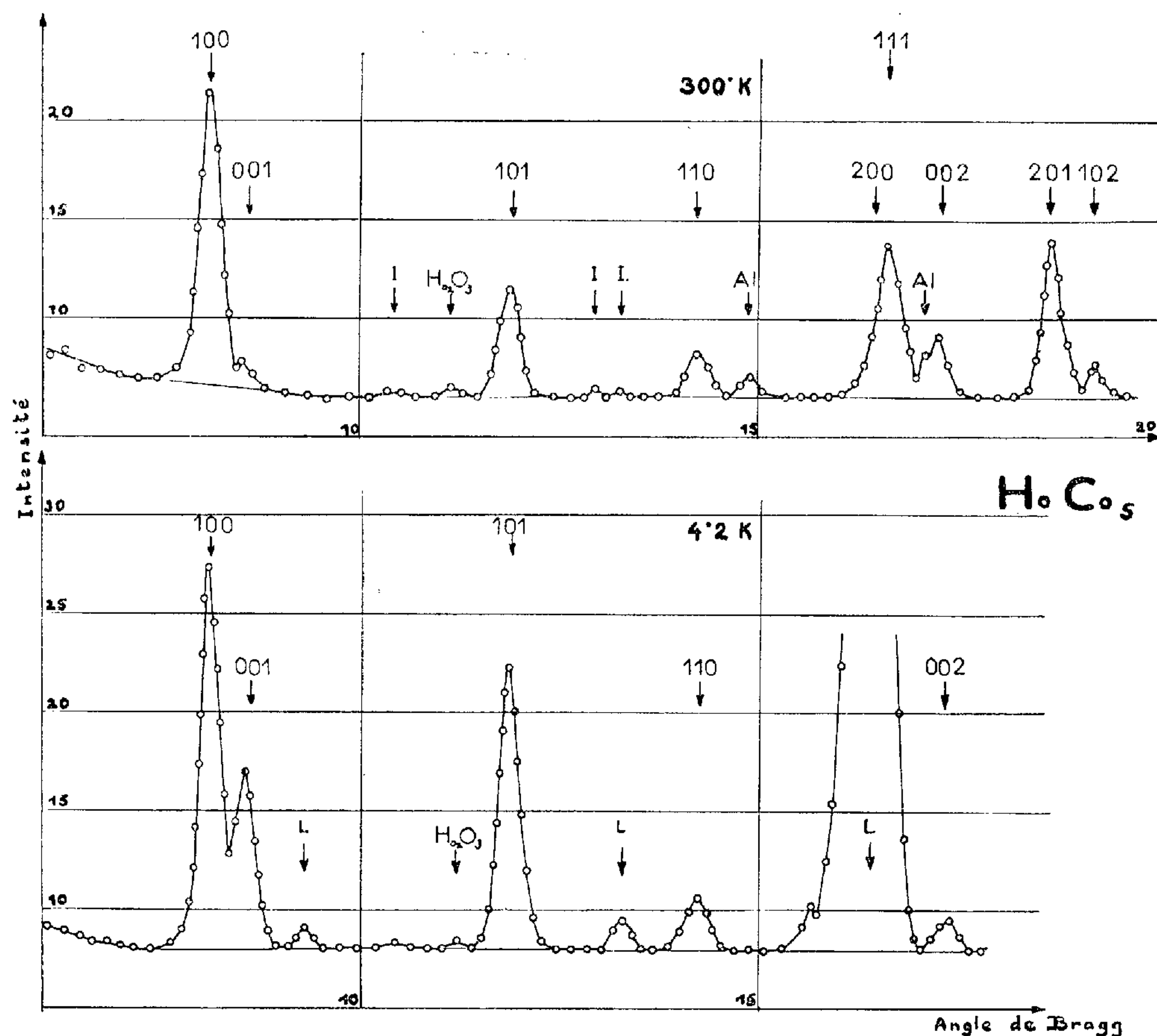


Fig. 1. et 1 *bis*.

I, impuretés de $ACoO_3$, pérovskites; L, raies dues au cryostat en laiton.

A 4,2°K, le spin effectif du holmium est 4,5 (tableau II) et le moment de $9\mu_B$ [dans l'atome libre, on a $L = 6$, $S = 2$, $J = 8$, moment à saturation $= 10\mu_B = (\vec{L} + 2\vec{S})\mu_B$]. La direction des spins est trouvée être dans le plan de base. Il est probable qu'elle soit à 30° d'un axe hexagonal a comme dans le holmium métallique ([5]), car l'anisotropie du cobalt dans le plan de base est faible par rapport à celle du holmium.

Entre l'ambiante et la température de 4,2°K, la direction des spins a donc dû tourner. De plus, le moment total des atomes de cobalt étant de $8,6\mu_B$, une température de compensation, d'ailleurs indiquée par Nesbitt ([6]), doit exister au-dessus de 4,2°K.

Des expériences en fonction de la température et sur d'autres composés du système AB_5 sont en cours.

TABLEAU II.

Intensités observées et calculées.

$I_{nucl} = pF^2$ (p, multiplicité des plans; F, facteur de structure nucléaire)

hkl.	$I_{nucl.}$	$I_{mag.}$	$I_{cal.}$	$I_{obs.}$
		$HoCo_5$: 4,2°K.		
100	8	257	265	245
001	8	134	142	137
101	93	298	391	417
110	77	41	118	122
002	85	1	86	79
		$HoCo_5$: 300°K.		
100	6	145	151	142
001	6	3	9	10
101	69	31	100	96
110	57	6	63	68
200-111	321	15	336	311
201	2	286	288	314
102	6	42	48	51

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) W. HAUCKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 17.

(2) J. H. WERNICK et S. GELLER, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 662.

(3) R. NATHANS et A. PAOLETTI, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 254.

(4) On a utilisé le facteur de forme pour le holmium donné par W. C. KOEHLER, E. O. WOLLAN et M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 37.

(5) W. C. KOEHLER, J. CABLE, E. O. WOLLAN et M. K. WILKINSON, *J. Phys. Soc. Japan*, Kyoto, Magnetism Suppl., 1962 (sous presse).

(6) E. A. NESBITT, H. J. WILLIAMS, J. H. WERNICK et R. C. SHERWOOD, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 342.

(Centre d'Études nucléaires et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'hémioxyde de soufre S_2O par spectrométrie de masse.* Note (*) de M. **Robert Hagemann**, transmise par M. Francis Perrin.

La réaction entre l'oxygène et le soufre sous basse pression, dans une décharge haute fréquence, a été étudiée en reliant la source d'ions d'un spectromètre de masse à la sortie de l'enceinte de réaction. La formation d'hémioxyde de soufre S_2O a été mise en évidence, alors que la présence de sous-oxydes tels que SO et S_2O_2 n'a pas été décelée et semble très improbable.

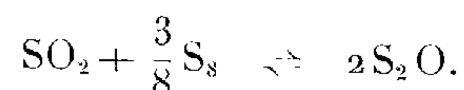
En vue d'établir si seul l'hémioxyde de soufre S_2O existe ou s'il y a coexistence des molécules SO, S_2O_2, S_2O [(1) à (6)], et pour diminuer le plus possible la décomposition des produits de la réaction entre le moment de la formation et celui de l'analyse, nous avons étudié l'action de l'oxygène sur le soufre à basse pression, dans une décharge haute fréquence, et analysé les produits de la réaction en reliant la sortie du réacteur à la source d'ions d'un spectromètre de masse. La durée de parcours moyen des molécules depuis le réacteur jusqu'à la source d'ions est alors d'environ 1 à 2 s.

L'enceinte de réaction est un ballon de 50 cm³ qui contient le soufre. Elle peut être chauffée; sa partie supérieure forme une croix dans laquelle passe la décharge haute fréquence. L'oxygène y est envoyé en continu.

Nous avons fait varier la pression dans l'enceinte de réaction depuis 0,017 mm Hg jusqu'à quelques dixièmes de mm Hg en modifiant le débit de l'oxygène. A débit d'oxygène constant, nous avons fait varier la température du soufre entre 25°C et 180°C.

Les produits de la réaction étaient analysés en continu au moyen du spectromètre de masse. Les spectres de masse obtenus dans ces conditions correspondent à un mélange de SO_2, S_2O, S_2 et O_2. L'oxygène observé est en très faible quantité; en effet, 97 à 98 % au moins de l'oxygène envoyé réagissent dans la décharge. Le soufre observé sous forme S_2 provient en majorité de S_2O qui se décompose partiellement avant la source d'ions du spectromètre de masse.

Les proportions relatives de SO_2 et S_2O qui existent dans le mélange sont gouvernées pour un débit donné de l'oxygène, par la tension de vapeur de soufre qui existe dans la décharge. Nous avons mesuré jusqu'à 75 % de S_2O dans le mélange $SO_2 + S_2O$. Pour des proportions de S_2O telles que $p_{S_2O}/p_{SO_2} < 0,3$, nous avons vérifié que le bilan global des réactions qui ont lieu dans la décharge peut s'écrire



$$SO_2 + \frac{3}{8}S_8 \rightleftarrows 2S_2O.$$

Il est possible de calculer la constante d'équilibre :

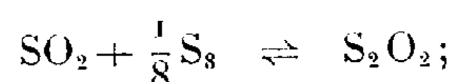
$$K = \frac{(p_{S_2O})^2}{(p_{SO_2})\,(p_{S_8})^{\frac{3}{8}}}$$

dont la valeur est de 2,5 à la température de la décharge, les pressions étant exprimées en 10^{-4} mm Hg. L'absence de molécules SO dans le mélange a été établie par la détermination du rapport des nombres d'ions SO^+ et S_2O^+ produits par impact électronique dans la source d'ions du spectromètre de masse. Ce rapport a été trouvé constant quelles que soient les conditions expérimentales. Comme il n'y a aucune raison pour que les molécules S_2O et SO se forment exactement dans les mêmes conditions, on peut conclure à l'absence de quantités appréciables de molécules SO dans nos conditions expérimentales.

L'absence de molécules S_2O_2 est établie par trois résultats :

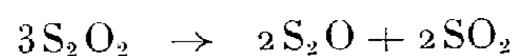
1° par l'absence d'ions $S_2O_2^+$;

2° par la détermination de la constante d'équilibre entre les espèces S_8, SO_2 et S_2O. En effet, si des molécules S_2O_2 étaient présentes dans la décharge en quantité non négligeable, il ne serait pas possible de déterminer à partir des conditions expérimentales variant dans un grand domaine, la constante d'équilibre de la réaction



$$SO_2 + \frac{1}{8}S_8 \rightleftharpoons S_2O_2;$$

3° les grandes proportions de S_2O par rapport à SO_2 contredisent sa formation par l'intermédiaire de S_2O_2 se décomposant d'après (5) selon le processus :



$$3S_2O_2 \rightarrow 2S_2O + 2SO_2$$

qui implique au maximum 50 % de S_2O.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) P. W. Schenk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215, 1933 et 233, 1957; *Chem. Z.*, 251, n° 20 et 273, n° 21, 1943.

(2) Kondrat'eva et Kondrat'ev, *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 14, 1940, p. 1528.

(3) A. V. Jones, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1263.

(4) B. S. Rao, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 10 A, 1939, p. 491-506.

(5) A. R. V. Murthy, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 36 A, 1952, p. 388-401.

(6) D. J. Meschi et R. J. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6620.

(*Service des Isotopes stables,*
C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la structure moléculaire de quelques molécules polyphényliques par diffusion Rayleigh.* Note (*) de MM. **Pierre Bothorel** et **Ander Unanué**, transmise par M. Paul Pascal.

Des publications antérieures ([1]) ont montré que la comparaison des anisotropies optiques de molécules polyphényliques et du benzène en solution diluée permet de déterminer la structure géométrique de ces molécules. De nouveaux résultats, plus précis, confirment et étendent les conclusions antérieures.

L'étude de la diffusion Rayleigh des solutions diluées dans des solvants peu anisotropes permet de déterminer l'anisotropie optique apparente des solutés,

$$\gamma^2 = \frac{(A-B)^2+(B-C)^2+(C-A)^2}{2},$$

A, B, C sont les réfractivités principales moléculaires. Dans certaines molécules polyphényliques les cycles benzéniques sont électroniquement indépendants. Il est alors possible de déterminer l'orientation des cycles dans chaque molécule par comparaison de son anisotropie optique apparente en solution diluée à celle du benzène dans le même solvant ([1]). Un certain nombre de composés ont été étudiés précédemment par l'un de nous [([1]), ([2])]. La mise au point d'un appareil sensible et précis ([3]) et l'utilisation de nouvelles corrections théoriques importantes pour les solutions très diluées ([4]) nous ont amenés à reprendre l'étude de ces composés et à l'étendre à d'autres molécules polyphényliques.

Les molécules étudiées ont toutes des éléments de symétrie, un seul angle φ suffit à définir l'orientation des cycles dans chacune d'elles. Pour calculer cet angle φ^* (tableau) il suffit de connaître le rapport m^2 des anisotropies optiques apparentes γ^2 du polyphényle et du benzène en solution diluée dans le même solvant.

Dans le dibenzyle les deux cycles sont parallèles. Dans le diphénylméthane, φ est l'angle que fait chaque cycle avec le plan contenant l'axe binaire et la liaison cycle-atome central. Dans les molécules 3, 4, 5, 6, 7, 8, φ est l'angle d'un cycle avec le plan contenant l'axe ternaire et la liaison cycle-atome central. Deux formes de grande symétrie sont possibles *a priori* pour les molécules 9, 10, 11, 12. L'une contient un axe de symétrie inverse $\overline{A}_4$, les cycles sont groupés deux par deux. Dans l'autre, trois cycles sont répartis autour d'un axe de symétrie ternaire sur lequel vient se placer le quatrième cycle. Les anisotropies optiques mesurées et l'encombrement stérique de ces molécules ne sont compatibles qu'avec la deuxième structure. L'angle φ a la même définition que dans le triphénylméthane. Le quatrième cycle peut toujours se placer dans ces molécules, mais l'expérience ne permet pas de repérer son orientation par rapport aux trois autres.

Pour calculer l'angle φ nous avons négligé en première approximation l'anisotropie des atomes n'appartenant pas aux cycles benzéniques. La détermination des anisotropies optiques des liaisons σ est en cours ([5]), quand elles seront connues, il sera possible de rectifier les valeurs de m^2, mais il est probable que les chiffres actuels seront peu modifiés.

Par ailleurs, nous nous sommes assurés que ce rapport est indépendant du solvant, si celui-ci n'est qu'en faible interaction avec le soluté.

Certaines de ces molécules avaient été étudiées précédemment [([1]), ([2])]. Les résultats obtenus sont le plus souvent les mêmes, aux erreurs expérimentales près, les mesures actuelles sont plus précises. Seules les molécules du type $(C_6H_5)_4$ M ou $(C_6H_5)_3$MX, où X est un atome d'halogène, présentent des résultats très différents. Ces composés sont très peu solubles, or, c'est dans ces conditions que l'emploi d'une technique beaucoup plus sensible et les nouvelles corrections théoriques apportent des modifications importantes.

Les distances les plus courtes d_{H-H} entre atomes d'hydrogène appartenant à des cycles différents sont portées dans la dernière colonne du tableau. Elles sont toutes de l'ordre de grandeurs des distances habituelles de Van der Waals. Les structures déduites de ces mesures semblent être énergétiquement les plus stables. Ces molécules ayant toutes des éléments de symétrie, il faudrait pouvoir évaluer la contribution, positive ou négative, de ces symétries à la stabilité moléculaire.

	$m^2 = \frac{\gamma^2}{\gamma^2_{\text{benzène}}}$ ($\lambda = 5460$ Å).	φ.	d_{H-H} (Å).
Dibenzyle (1)	3,94 ± 0,12	0°	--
Diphénylméthane (2)	2,16 ± 0,06	32 ± 1°	2,40 ± 0,03
Triphénylméthane (3)	1,46 ± 0,04	56 ± 1°	2,50 ± 0,03
Triphénylsilane (4)	2,71 ± 0,08	62° 30′	2,40 ± 0,03
Chlorotriphénylméthane (5)	1,60 ± 0,04	57 ± 1°	2,50 ± 0,03
Chlorotriphénylstannane (6)	3,86 ± 0,12	68° 30′ ± 1°	2,35 ± 0,03
Triphénylcarbinol (7)	1,49 ± 0,05	56 ± 1°	2,50 ± 0,03
Triphénylsilanol (8)	2,87 ± 0,08	63 ± 1°	2,35 ± 0,03
Tétraphénylsilane (9)	2,30 ± 0,17	63° 30′ ± 2°	2,30 ± 0,03
Tétraparaisopropylphénylsilane (10)	2,24 ± 0,17	63° 30′ ± 2°	2,30 ± 0,03
Tétraphénylstannane (11)	3,00 ± 0,46	69 ± 3°	2,35 ± 0,10
Tétraphénylplombane (12)	3,58 ± 0,43	73° 30′ ± 3° 30	2,25 ± 0,10

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) A. ROUSSET et A. PACAULT, *Comptes rendus*, 338, 1954, p. 1705; P. BOTHOREL, *Thèse* (*Annales de Chimie*, 1959, p. 669-712).

([2]) P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2129.

([3]) P. BOTHOREL et J. J. PIAUD, Société de Chimie physique, Section de Bordeaux, juin 1962; J. J. PIAUD, *Thèse* (*J. Chim. Phys.*, 1962, p. 215-223).

([4]) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2323.

([5]) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 494.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative des cinétiques d'oxydation du magnésium dans l'oxygène, l'azote et l'air synthétique humides, aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras**, **Jean Païdassi** et **Francis Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique d'oxydation du magnésium en présence du mélange 20 % O_2 + 80 % N_2 (en volume) humide dans les intervalles 400-475 et 475-600°C est, aux erreurs d'expériences près, respectivement identique à celles observées dans l'azote puis l'oxygène humides. Une hypothèse susceptible d'expliquer cette particularité est proposée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la cinétique de la réaction du magnésium avec l'oxygène humide. Il nous a paru intéressant de la comparer à celles des réactions du magnésium avec l'azote et le mélange 20 % O_2 + 80 % N_2 (en volume) humides, celui-ci étant utilisé de préférence à l'air naturel afin d'éliminer l'influence éventuelle des traces d'impuretés gazeuses.

Nous avons déjà décrit la technique opératoire utilisée dans nos expériences ([1]). L'azote renfermait, comme impuretés principales, en volumes par million : $O_2 < 20$; $H_2O < 10$. Le mélange 20 % O_2 + 80 % N_2 était obtenu à partir de l'azote précédent et de l'oxygène utilisé dans le travail cité ([1]). Dans les deux cas, le gaz était décarbonaté par passage sur de la chaux sodée, puis humidifié par barbotage dans de l'eau permutée maintenue à 25°C; il circulait avec un débit de 300 cm^3/mn.

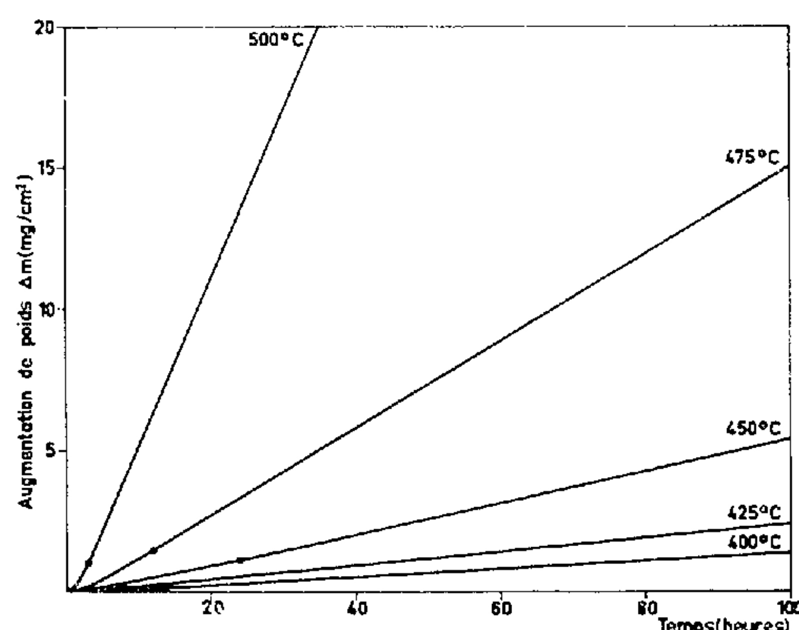


Fig. 1.

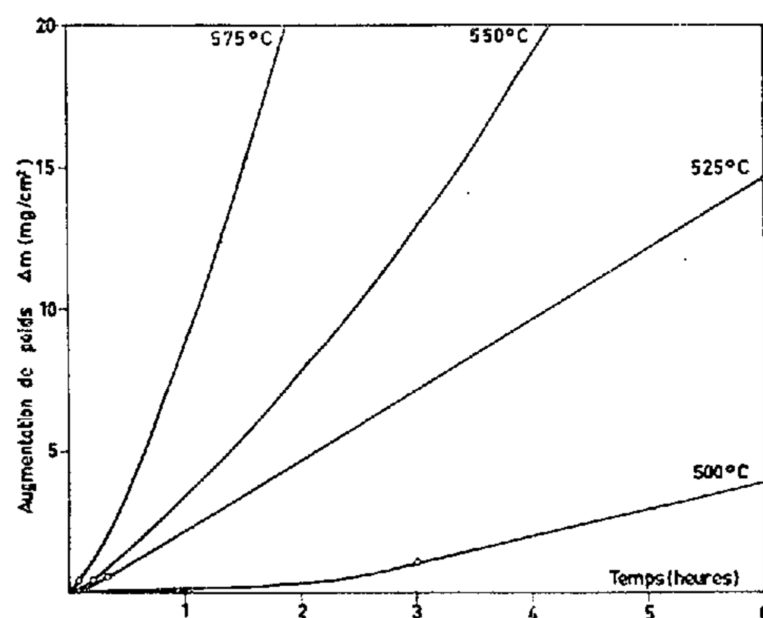


Fig. 2.

Les diagrammes des figures 1 à 3 récapitulent l'essentiel des résultats obtenus. Dans aucune des deux atmosphères considérées la pellicule n'est protectrice. Dans le cas du mélange 20 % O_2 + 80 % N_2, les courbes isothermes d'augmentation de poids en fonction de la durée d'oxydation sont des droites passant par l'origine des coordonnées. Dans celui de l'azote humide (*fig.* 1 et 2), elles présentent une période d'induction dont la fin est approximativement repérée par le signe o sur les diagrammes,

après quoi s'établit une loi linéaire (intervalle 400-525°C) ou accélérée (intervalle 550-575°C).

De même que lors de l'oxydation du magnésium en présence d'oxygène ou d'argon humides [(1), (2)], les pellicules sont très poreuses et constituées d'oxyde de magnésium cubique, à paramètre cristallin normal, sans qu'il soit possible d'y déceler la présence de nitrure. On observe également un film très mince, adhérent au métal sous-jacent et de couleur gris bleu, alors que la pellicule poreuse qui le surmonte est d'un blanc très franc, sauf au-dessus d'une température critique (qui est égale à 475°C dans le cas de l'azote humide et à 550°C dans celui du mélange 20 % O_2 + 80 % N_2 humide) où elle se colore en jaune verdâtre.

Sur la figure 3 qui indique, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante linéaire de réaction, on constate que le processus d'oxydation dans l'azote humide peut être caractérisé, dans les intervalles 400-475 et 475-525°C, par deux énergies d'activation trouvées respectivement égales à 35 500 et 66 500 cal/mole. L'explication que nous proposons quant à l'origine du changement de pente de la courbe ABC en B est analogue à celle que nous avons déjà développée (1), et se base sur les mêmes observations. Pour les températures supérieures à 525°C, les pentes des courbes d'oxydation isotherme étant croissantes en fonction du temps (*fig.* 2), nous avons indiqué, sur la figure 3, celles qui correspondent à 1 et 2 h de réaction. Il est probable que, pour des durées suffisamment longues, un régime permanent serait atteint, et que les points expérimentaux se placeraient sur le prolongement en pointillé de la droite BC.

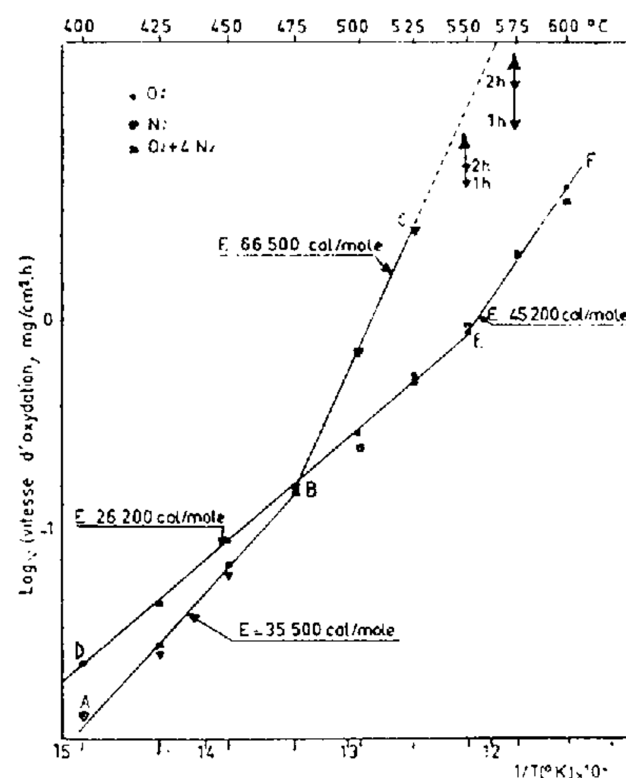


Fig. 3.

Sur la même figure 3, nous avons tracé, à titre de comparaison, la courbe DEF correspondant à l'oxydation dans l'oxygène humide (1). On constate qu'aux erreurs d'expériences près, les points relatifs à l'oxydation dans le mélange 20 % O_2 + 80 % N_2 humide se placent sur les

trois segments AB, BE et EF; en d'autres termes, la cinétique de la réaction avec ce mélange est, dans les intervalles 400-475 et 475-600°C, respectivement identique à celles observées dans l'azote puis l'oxygène humides.

L'explication de cette particularité est difficile à fournir dans l'état d'avancement actuel de notre recherche. Compte tenu des résultats cinétiques qui viennent d'être exposés, il semble cependant permis de supposer que, dans l'intervalle 400-475°C, le mince film gris bleu compact, adhérent au support métallique, et à travers lequel s'effectuerait la diffusion des ions [(1), (3)] est constitué au moins partiellement de nitrure, alors qu'au-dessus de 475°C il est formé exclusivement de MgO. Malheureusement, comme nous l'avons déjà précisé, nous n'avons jamais pu déceler la présence d'une autre phase que MgO dans les pellicules, même au cours d'essais de très courte durée réalisés à l'intérieur même d'un diffracteur électronique (4). Cet échec doit, semble-t-il, être imputé au fait qu'en présence d'azote ou d'air synthétique humides, le nitrure Mg_3N_2 se transforme d'autant plus rapidement en oxyde que la température est plus élevée, comme nous l'ont montré quelques expériences préliminaires sur ce composé.

S'il en était ainsi, l'hypothèse formulée recevrait un début de justification, et nous permettrait d'envisager que, dans l'intervalle 400-475°C, un film de nitrure subsiste au contact du métal et détermine la cinétique; alors qu'aux températures supérieures à 475°C, ce nitrure se transformant en oxyde avec une vitesse plus grande que celle de sa formation, n'apparaîtrait pas dans les pellicules. Dans ces conditions, le processus d'oxydation dans l'air synthétique humide s'identifierait à celui intervenant en présence d'oxygène humide, conformément à nos observations.

Cette tentative d'explication est analogue à celle fournie par Belin et Ferran pour rendre compte des particularités de l'oxydation du magnésium dans l'air sec (5). Nous espérons pouvoir la préciser grâce aux résultats d'une étude complémentaire en cours sur la cinétique de la réaction du nitrure de magnésium avec les atmosphères humides considérées dans le présent travail.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.
(2) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2753.
(3) S. J. Gregg et W. G. Jepson, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 187.
(4) H. Frisby, Communication privée.
(5) P. Belin et J. Ferran, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2180.

(*C. E. N. Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux Liquides.*)

COUCHES MINCES. — *Conductibilité électrique et effet Hall des couches minces de fer.* Note (*) de MM. **Claude Vautier**, **Gérard Bordes** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Tous les résultats expérimentaux présentés dans cette Note concernent des couches minces de fer obtenues par évaporation sous vide (10^{-6} mm Hg) à la température ambiante sur support de silice polie. Quelle que soit la mesure envisagée, le dépôt reste sous vide même pendant son déplacement.

Résistivité. — Les dépôts obtenus pour une vitesse d'évaporation de 60 Å/s présentent de faibles évolutions spontanées (quelques pour-cent),

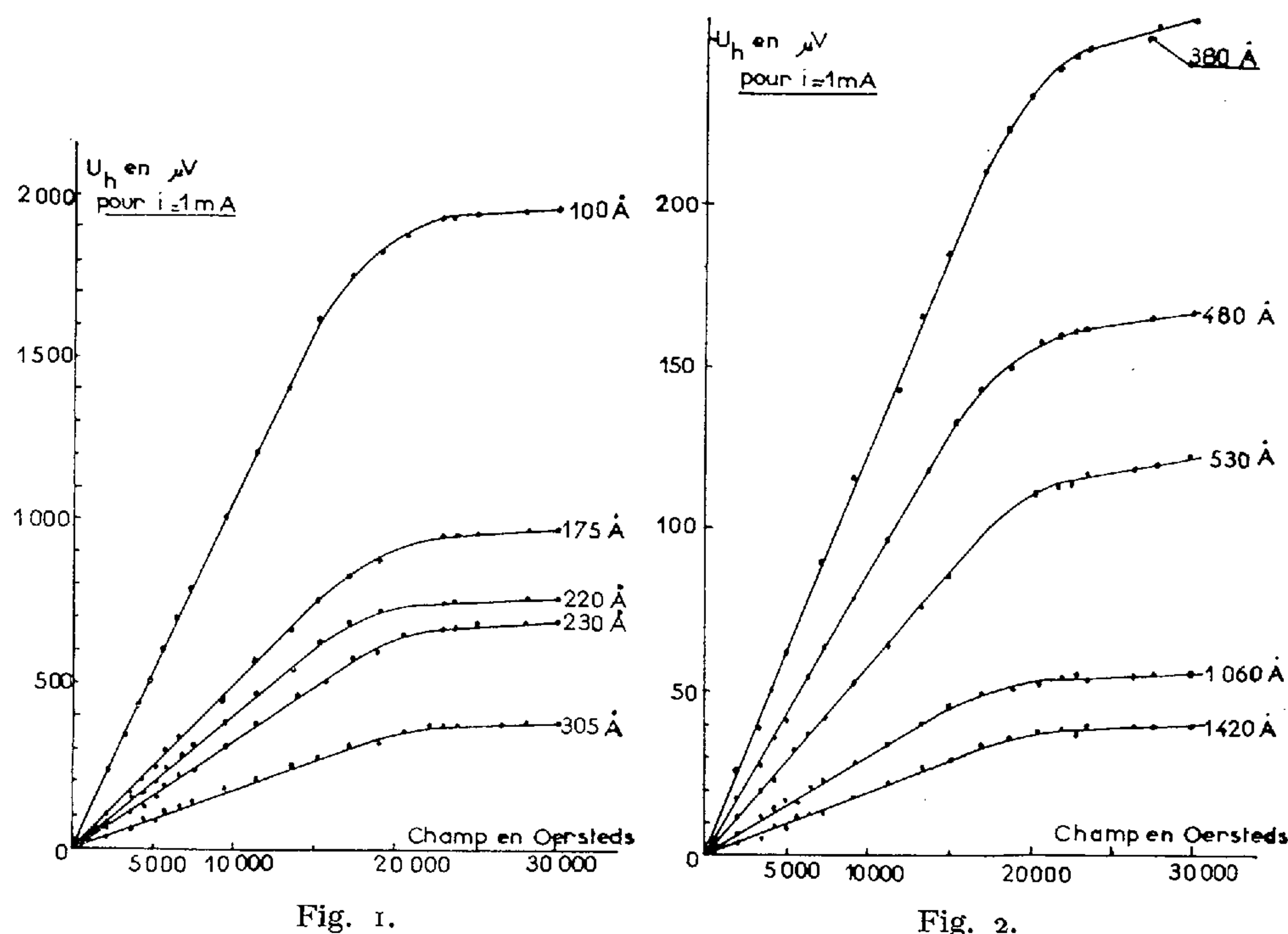


Fig. 1. Fig. 2.

leur courbe résistivité-épaisseur est classique et présente un coude vers 300 Å. Au-dessous de 100 Å la résistivité croît très rapidement, et au-dessus de 500 Å elle est pratiquement constante et vaut sept fois celle du métal massif.

Lorsqu'on recuit ces lames suffisamment longtemps à 480°C pour améliorer leur cristallisation, on observe une diminution sensible de la résistivité. La courbe résistivité-épaisseur présente un coude vers 200 Å et tend au-dessus de cette épaisseur vers une valeur constante égale à trois

fois celle du métal massif. Ce comportement est comparable à ceux des couches minces de nickel et de cobalt.

Effet Hall perpendiculaire. — Les mesures faites en champ et courant continus, en utilisant nos méthodes habituelles (1) montrent d'abord la

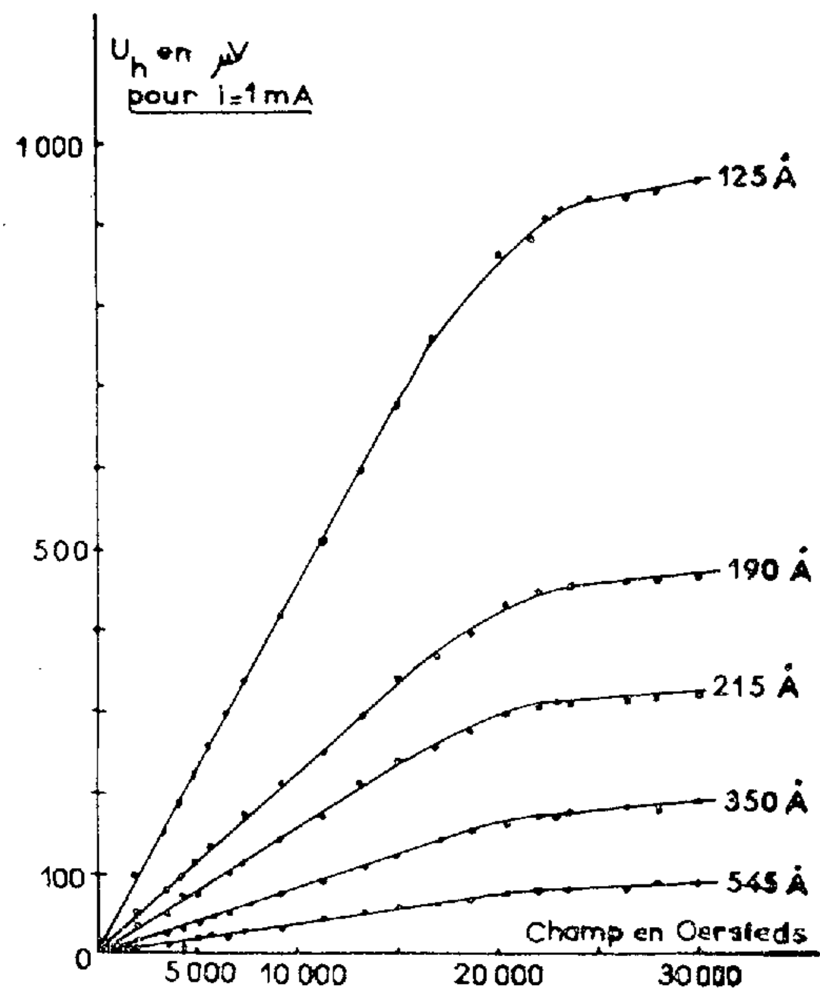


Fig. 3.

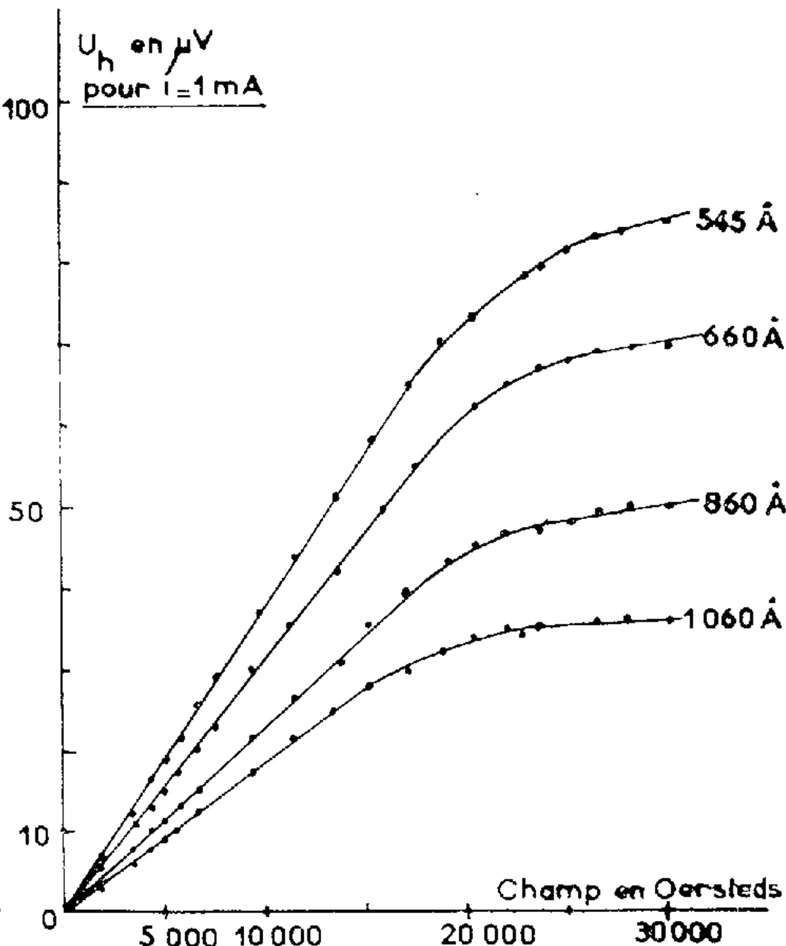


Fig. 4.

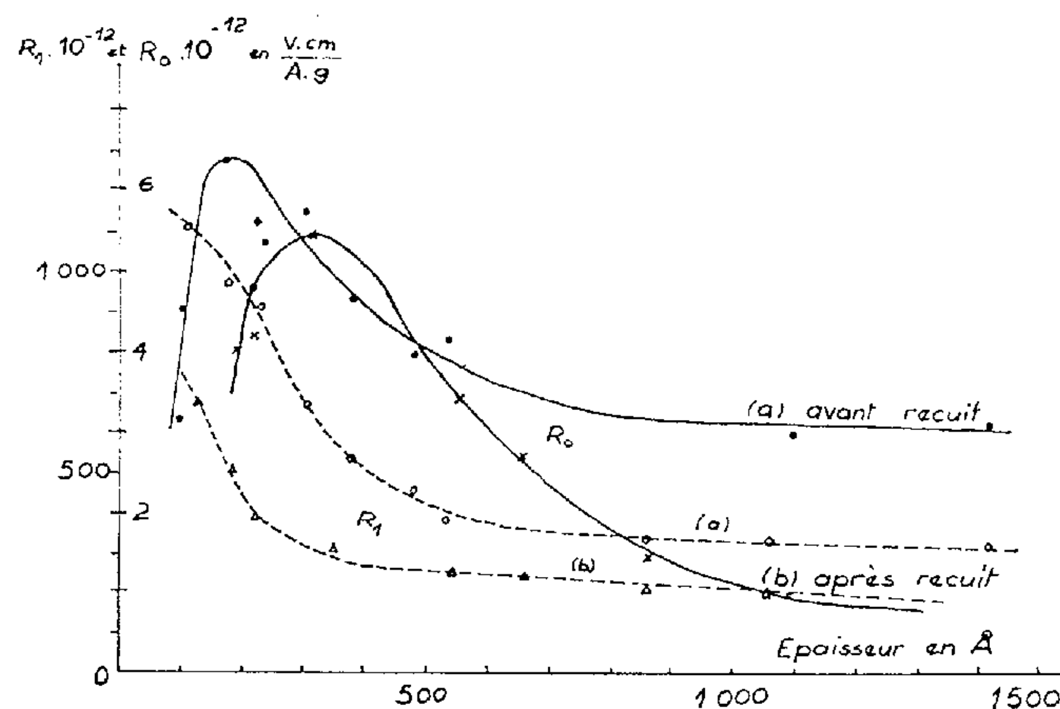


Fig. 5.

proportionnalité de l'effet Hall à l'intensité. A aucun moment nous n'avons observé d'hystérésis.

Effet Hall avant recuit. — Les variations de la tension de Hall en fonction du champ magnétique sont données sur les figures 1 et 2 pour différentes épaisseurs. La tension de Hall est positive comme pour le métal massif [(2), (3)].

Effet Hall après recuit. — Les mesures d'effet Hall en fonction du champ à la température ambiante sur des lames recuites à 480°C (*fig.* 3 et 4) indiquent, par rapport aux lames non recuites, une diminution qui provient d'une amélioration de l'état cristallin et, en fonction de l'épaisseur, pour un champ donné, une croissance rapide analogue à celle de la résistivité électrique au-dessous de 200 Å.

A partir de ces résultats, nous avons pu déduire la constante de champ R_0 par la pente des courbes à saturation. Sa variation avec l'épaisseur (*fig.* 5, trait continu) présente un maximum situé aux environs de 200 Å pour les lames non recuites, et vers 300 Å pour les lames recuites. Ces courbes tendent respectivement aux fortes épaisseurs vers

$$R_0 = 3.10^{-12}\,\text{V.cm/A.g} \qquad \text{et} \qquad R_0 = 1,1.10^{-12}\,\text{V.cm/A.g}.$$

Enfin, si l'on admet qu'au-dessus de 100 Å l'intensité d'aimantation J_s possède la valeur « massive » 1706, l'ordonnée à l'origine des droites de saturation de Hall permet le calcul de la constante ferromagnétique R_1 (*fig.* 5, tirets).

Si la valeur de R_0 est du même ordre que celle du métal massif il n'en est pas de même pour R_1 qui est plus élevée même après un recuit à 480°C, température qui est sans doute encore trop faible.

Indiquons quelques valeurs de R_0 et R_1 :

	R_0 [(V.cm/A.g).10^{-12}].	R_1 [(V.cm/A.g).10^{-12}].
Fer Armco (2)	0,245	6,33
» » (4)	0,245	4,76
» » (6)	2,5	7,91
» pur (6)	1,87	5,41
» électrolytique (3)	1,87	6,27
» » (3)	1,87	6,98
» (5)	1,87	82
Lames minces :		
— avant recuit	3	315
— après recuit	1,1	210

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) P. Huet et A. Colombani, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1626.

(2) S. Foner et E. M. Pugh, *Phys. Rev. U. S. A.*, 91, 1953, p. 20.

(3) J. P. Jan, *Helv. Physica Acta*, 25, 1952, p. 977; J. P. Jan et J. M. Gismann, *Physica*, 18, 1952, p. 339.

(4) E. H. Butler et E. M. Pugh, *Phys. Rev. U. S. A.*, 95, 1954, p. 1154.

(5) C. Kooi, *Phys. Rev. U. S. A.*, 95, 1952, p. 843.

(6) V. W. Jellinghaus et H. P. de Andres, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 3, 1956, p. 187.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces, Faculté des Sciences, Rouen.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Vitesse d'empoisonnement d'un catalyseur d'hydrogénation.* Note de MM. **Jean-Eugène Germain**, **Raymond Maurel** et **Robert Sinn**, présentée par M. Paul Pascal.

On mesure l'activité instantanée d'un catalyseur au nickel par l'effet thermique de la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gaz. On enregistre la baisse d'activité lorsque le benzène renferme de petites quantités de thiophène : la vitesse d'empoisonnement est proportionnelle à la concentration du poison.

Nous avons mis à profit le dégagement de chaleur dans l'hydrogénation du benzène ($\Delta H = -50$ kcal/mole) pour enregistrer l'activité d'un catalyseur [1].

Une mince couche de catalyseur nickel-alumine à 25 % Ni, préparé par coprécipitation des hydroxydes, est maintenue sur un verre fritté dans un tube de pyrex traversé par un courant gazeux hydrogène-benzène de composition et débits constants :

Composition molaire : 80 % H_2 et 20 % C_6H_6;

Débit de l'ordre de 100 cm^3/mn.

Le débit et la quantité de catalyseur (5 mg environ) sont tels que le taux de conversion du benzène reste inférieur à 10 % en général.

Le réacteur est maintenu à 155°C; deux thermocouples montés en opposition, permettent d'enregistrer la différence de température ΔT entre l'aval et l'amont du catalyseur.

On piège les hydrocarbures à la sortie dans une trappe à carboglace; la mesure de l'indice de réfraction du liquide donne le taux d'hydrogénation moyen τ pendant la durée de l'essai.

Si tous les facteurs sont maintenus constants, et si les produits sont purifiés soigneusement (hydrogène exempt d'oxygène, benzène pur préparé par déshydrogénation catalytique du cyclohexane), le signal thermique reste constant pendant plusieurs heures de fonctionnement. On vérifie alors qu'il est proportionnel au taux de conversion (35°C pour 10 % de conversion).

Si, le régime étant établi, on remplace à un instant donné le benzène pur par un benzène contenant une quantité connue de thiophène (emploi de deux saturateurs avec robinets de commutation), le signal thermique se met à décroître (*fig.* 1).

Un grand nombre d'essais nous ont permis de noter que la courbe est représentable par :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = e^{-\frac{t}{t_0}}, \qquad (1)$$

t, durée de l'empoisonnement; Δt , signal thermique initial.

Un tracé logarithmique permet de le vérifier et de calculer t . On remarque alors que $1/t_0$ est proportionnel à la teneur en thiophène (*fig.* 2).

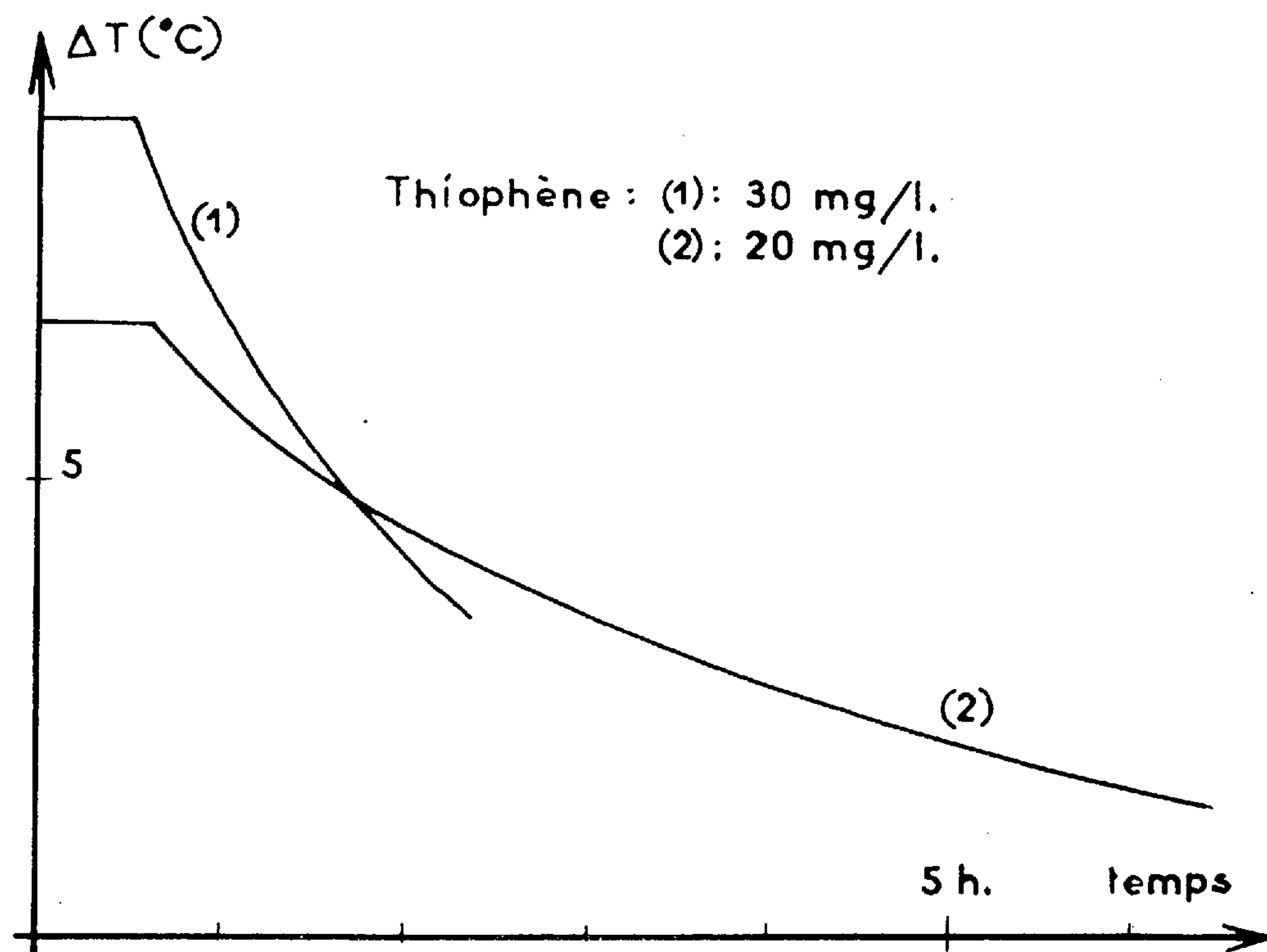

ΔT (°C)
Thiophène : (1) : 30 mg/l.
(2) : 20 mg/l.
(1)
(2)
5
5 h.
temps

Fig. 1.

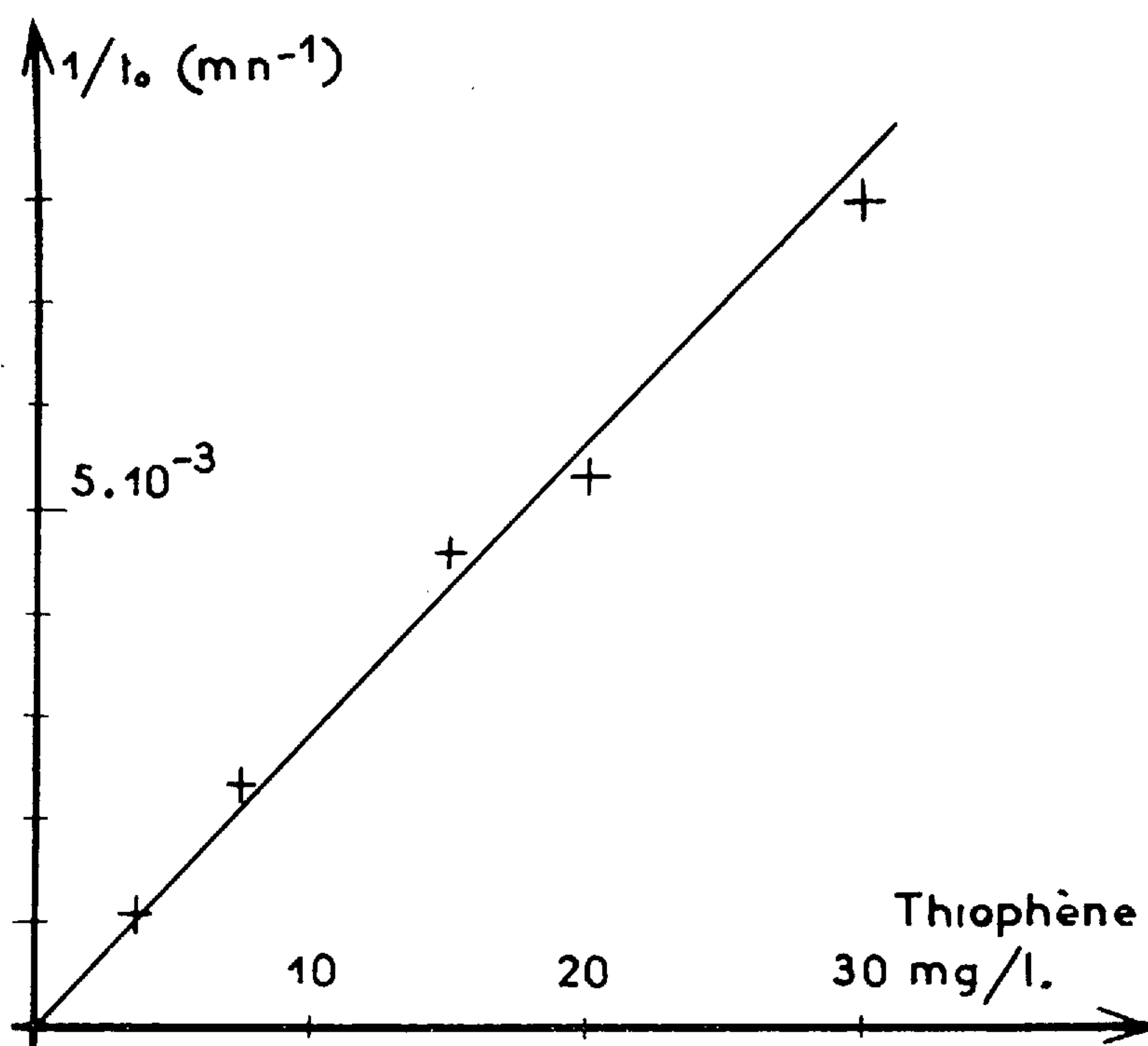

1/t₀ (mn⁻¹)
5.10⁻³
Thiophène
10
20
30 mg/l.

Fig. 2.

L'interprétation théorique du phénomène est la suivante : Notons d'abord que dans la zone de faibles taux de conversion la vitesse de réaction est directement proportionnelle à τ. Comme ΔT est aussi proportionnel à τ, le signal thermique est une mesure de la vitesse de réaction.

On peut supposer que la vitesse de réaction est proportionnelle à la fraction de surface du nickel non occupée par le poison, soit $(1-\theta)$, et admettre les hypothèses de Langmuir pour la vitesse d'adsorption du thiophène

$$\frac{d\theta}{dt} = a\mathrm{P}(1-\theta),$$

P, pression partielle de thiophène; a, constante de vitesse d'adsorption.

Intégrons en supposant la vitesse de désorption négligeable

$$1-\theta = e^{-a\mathrm{P}t}. \qquad (2)$$

L'expression (2) est équivalente à (1) et explique en même temps que $1/t_0 = a\,\mathrm{P}$ soit proportionnel à la concentration en thiophène.

Ces expériences soulignent la lenteur de l'adsorption des traces de thiophène par un catalyseur au nickel en fonctionnement. Pour des teneurs très faibles, la chute d'activité devient insensible au bout d'un certain temps, de sorte qu'on peut penser avoir atteint un état d'équilibre; en fait, il n'en est rien.

Quelques essais sur le catalyseur platine-alumine dans le même appareil indiquent une vitesse d'adsorption environ 20 fois plus grande à la même température.

On peut penser à utiliser cette propriété pour doser ou déceler des traces de thiophène dans le benzène avec le nickel; la méthode est encore applicable à des teneurs de quelques milligrammes par litre, mais il faut alors 5 à 6 h pour tracer la courbe d'empoisonnement et déterminer t_0. C'est là un sérieux inconvénient par rapport aux méthodes chimiques de colorimétrie à l'isatine [2] ou de désulfuration par le nickel de Raney [3].

(1) R. Sinn, *Thèse*, Lille, 1962.
(2) H. A. Barnett, C. E. Bole et C. F. Glick, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 842.
(3) L. Granatelli, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 434.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse électrochimique de substances à l'état gazeux.* Note (*) de M. **André Lestienne**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Un nouveau dispositif, constitué par une électrode métallique recouverte d'un film liquide continu et renouvelé permet d'appliquer à l'analyse continue des gaz et vapeurs les méthodes électrochimiques classiques : ampérométrie, polarographie, etc. L'analyse fonctionnelle des composés volatils est ainsi réalisable avec une grande sensibilité; la réponse est instantanée.

La détection et le dosage de substances chimiques à l'état gazeux ou dispersées dans un gaz peut être réalisée électrochimiquement; les piles galvaniques ou « osmopiles » de A. Berton (1) en sont un bon exemple.

Les piles détectrices sont constituées par deux conducteurs supportant une petite quantité de réactif liquide plus ou moins bien réparti. Certaines parties de ces électrodes sont directement exposées aux vapeurs; il en résulte des phénomènes complexes d'adsorption et d'absorption sur lesquels très peu de précisions ont été données.

D'autre part il est indispensable pour avoir un bon fonctionnement que le réactif présent sur les électrodes soit renouvelé : ce renouvellement est obtenu soit par une agitation énergique du réactif soit par un barbottage intermittent.

Nous avons pensé que les phénomènes en jeu seraient moins complexes si les conditions de mise en œuvre de ces électrodes étaient très proches des conditions habituelles de fonctionnement dans les solutions. C'est pourquoi nous avons réalisé un dispositif de détection dans lequel une seule électrode détectrice est complètement recouverte d'une mince couche de liquide. Cette couche est continue, donc l'électrode n'est pas directement au contact du gaz; d'autre part le liquide qui la constitue s'écoulant continuellement, la couche est sans cesse renouvelée.

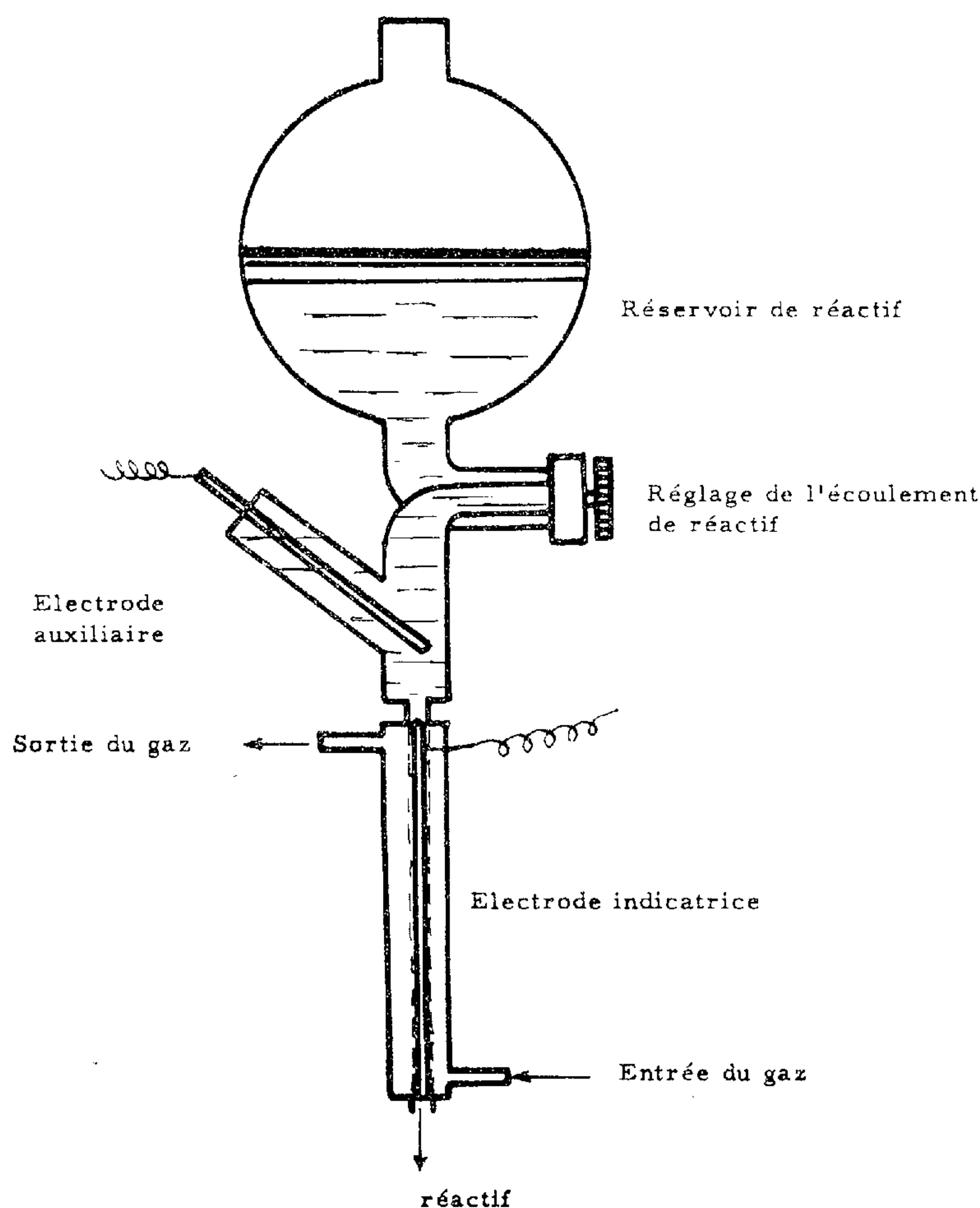
Cette nouvelle disposition très simple et très commode a permis d'appliquer au cas particulier de l'analyse des substances à l'état gazeux, les méthodes électrochimiques classiques (ampérométrie, titrages différentiels, polarographie, etc.) la réponse est instantanée et la détection est parfaitement continue.

L'étude des réactions électrochimiques par le tracé des courbes $i = f(E)$ permet de prévoir très facilement les détections possibles; l'influence de la nature des électrodes peut être déterminée également. Ce nouveau moyen d'étude et d'analyse peut aussi être utilisé pour préciser le fonctionnement de certaines piles détectrices et en réaliser de nouvelles.

Par exemple un couple d'électrodes platine-calomel et un électrolyte indifférent comme le nitrate de potassium constituent un détecteur extrêmement sensible de vapeurs ammoniacales et plus généralement basiques : l'ammoniac contenu dans 2 μl de solution aqueuse N/100 est très nettement

mis en évidence après entraînement par un courant d'azote. Pour cette détection le potentiel de l'électrode de platine est fixé à + 1200 mV par rapport à l'électrode au calomel.

SCHEMA de L'APPAREIL



De façon analogue, il est possible de détecter les acides volatils, les composés carbonylés, l'acide formique, le formol, les alcools, etc. en mettant en jeu des réactions électrochimiques tout à fait classiques; l'analyse fonctionnelle des composés volatils est ainsi réalisable avec une très grande sensibilité.

Avec ce nouveau dispositif toutes les possibilités de l'électrochimie en solution aqueuse ou anhydre paraissent donc pouvoir s'appliquer au cas particulier de l'analyse de substances à l'état gazeux.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) A. Berton, *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 351.

(*Laboratoire de Recherches de la Société Kodak-Pathé, Vincennes.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Compensation expérimentale de l'effet de chute ohmique dans la méthode de l'impulsion potentiostatique.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Eugène Lewartowicz, Arthur A. Pilla** et **Emmanuel Poirier d'Angé d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

Grâce à un nouveau dispositif de compensation expérimentale de la chute ohmique le domaine d'application de la méthode de l'impulsion potentiostatique peut être étendu aux réactions électrochimiques très rapides et aux électrodes poreuses.

L'étude des réactions électrochimiques rapides en régime stationnaire est difficile, les phénomènes de diffusion, généralement lents, imposant leur vitesse au processus global. Des méthodes non stationnaires, utilisant des impulsions de très courte durée permettent d'éliminer cet inconvénient et d'atteindre les constantes cinétiques des réactions électrochimiques. C'est ainsi que dans la méthode « d'impulsion potentiostatique », on étudie pendant un temps très court (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} s) la variation $i = f(t)$ (*fig.* 1) pour différentes valeurs de la surtension maintenue constante à l'aide d'un potentiostat. La surtension de diffusion est éliminée par extrapolation au temps zéro des courbes $i = f(t^{1/2})$ (1).

Afin d'examiner les conditions d'utilisation d'un potentiostat en régime d'impulsion, remplaçons la cellule électrolytique par un circuit représentatif (*fig.* 2) où Z est l'impédance globale (variable dans le temps) de la réaction d'électrode, C_d la capacité de la couche double et R_e la résistance de l'électrolyte contenu entre l'électrode étudiée T, et une contre-électrode C. En fonctionnement idéal, le potentiostat devrait assurer sans délai une différence de potentiel constante entre B et T quelles que soient les valeurs de C_d et Z; il doit donc avoir une puissance suffisante pour charger C_d dans un temps extrêmement court. Lorsque cette condition n'est pas remplie, la charge de la capacité peut nécessiter un temps non négligeable et perturber le phénomène étudié.

Toutefois, même avec un potentiostat idéal, le potentiel est maintenu constant, non pas en B, mais en S, ce dernier point étant déterminé par la position de l'extrémité d'une sonde, reliant une électrode de référence à la cellule. Comme la sonde ne peut pas être placée infiniment près de l'électrode étudiée, la valeur du potentiel à l'interface est entachée d'une erreur de chute ohmique qui à chaque instant est égale à iR_0, où R_0 est la résistance de l'électrolyte entre les points B et S.

L'application de la méthode n'est donc possible que si l'impédance de la réaction n'est pas trop faible vis-à-vis de R_0. C'est ainsi que les réactions électrochimiques très rapides (pour lesquelles Z est petit) et celles qui ont lieu sur des électrodes poreuses (pour lesquelles R_0 et C_d sont grands) ne pouvaient pas être étudiées par cette méthode.

On a déjà proposé certains remèdes à cette difficulté, mais ils ne semblent pas être totalement satisfaisants; en effet, l'un d'eux ([2]) est d'un champ d'application très restreint, et l'autre ([3]) présente des difficultés considérables de mise en œuvre. L'objet de la présente Note est d'exposer une nouvelle méthode de compensation de la chute ohmique exempte des inconvénients précités. Le montage potentiostatique utilisé, avec adjonction du dispositif de correction, est représenté sur la figure 3.

Rappelons qu'afin de maintenir constante la tension V_2 entre l'électrode de travail T et l'électrode de référence S, on la compare dans le circuit sensible D du potentiostat à une tension de consigne V_1. La tension de déséquilibre éventuelle, $\Delta V = V_1 - V_2$, est appliquée à l'entrée d'un amplificateur A qui modifie le courant d'électrolyse entre T et C de façon à annuler la tension de déséquilibre.

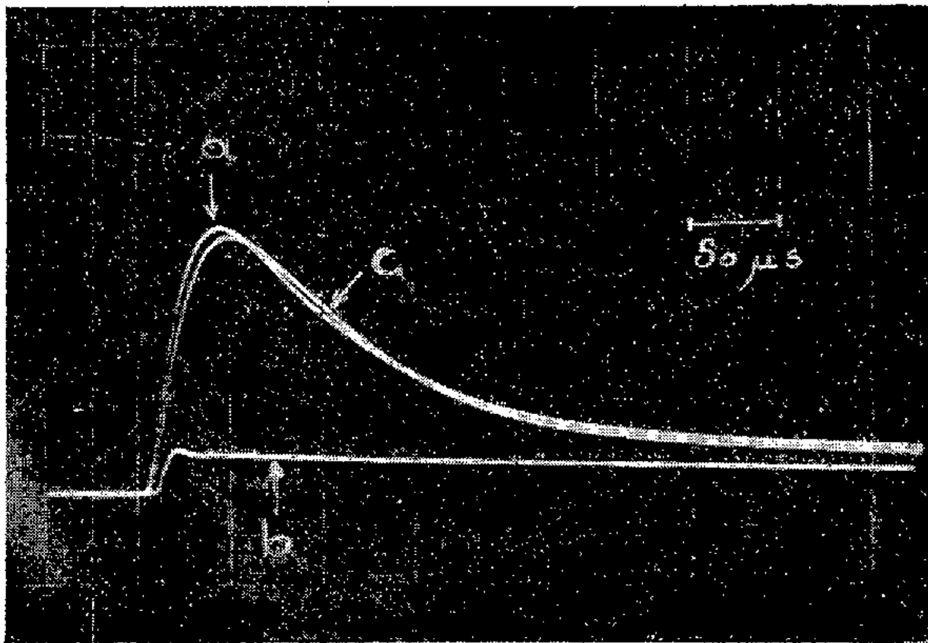


Fig. 1.

Courbes $i = f(t)$.

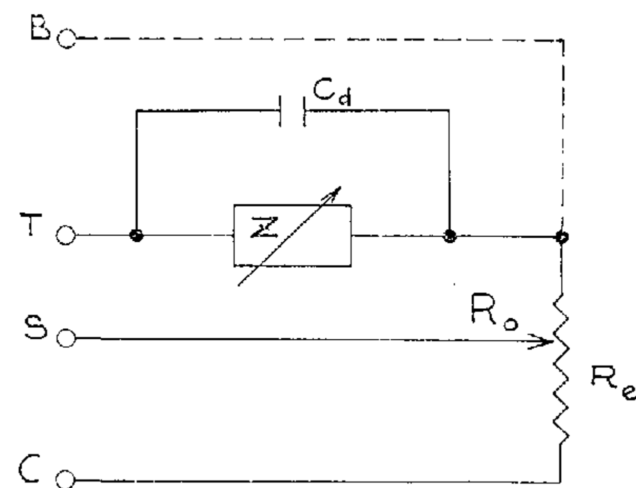


Fig. 2.

Schéma représentatif de la cellule.

En raison de l'existence de R_0, la tension maintenue constante est $V_2 + iR_0$ et non pas V_2 comme cela serait souhaitable. Toutefois, on peut remarquer que pour assurer le contrôle effectif du potentiel à l'interface même de l'électrode (point B de la figure 2), il suffit d'ajouter à V_1 un terme égal à iR_0. En introduisant volontairement dans le circuit de la contre-électrode une résistance R_1 égale à R_0, on peut prélever à ses bornes la tension iR_0 afin de la superposer à la tension de consigne. Cette opération pourrait être effectuée au moyen d'un amplificateur continu à large bande passante sous certaines conditions.

Nous avons préféré utiliser un transformateur d'isolement à très large bande passante (linéaire entre 2 Hz et 500 kHz) d'emploi moins délicat. Le primaire est branché aux bornes de la résistance R_1 et le secondaire est monté en série avec la tension de consigne. Ainsi, en augmentant la tension de consigne du potentiostat d'une valeur égale à tout instant à iR_0, on l'oblige à fournir l'intensité accrue nécessaire à la compensation de l'erreur due à l'existence de la chute ohmique.

Le fonctionnement du dispositif expérimental décrit a été vérifié en utilisant une électrode de platine et une solution du système Fe^{2+}/Fe^{3+}. Les expériences ont été faites pour des surtensions comprises entre — 500 et + 500 mV en produisant dans le circuit de l'électrode de travail des chutes ohmiques artificielles sur des résistances variant de 0,1 à 30 Ω. Les trois courbes $i = f(t)$ données (*fig.* 1) à titre d'exemple correspondent à une surtension de + 200 mV ; (*a*) en absence de chute ohmique, (*b*) en présence d'une résistance de chute ohmique,

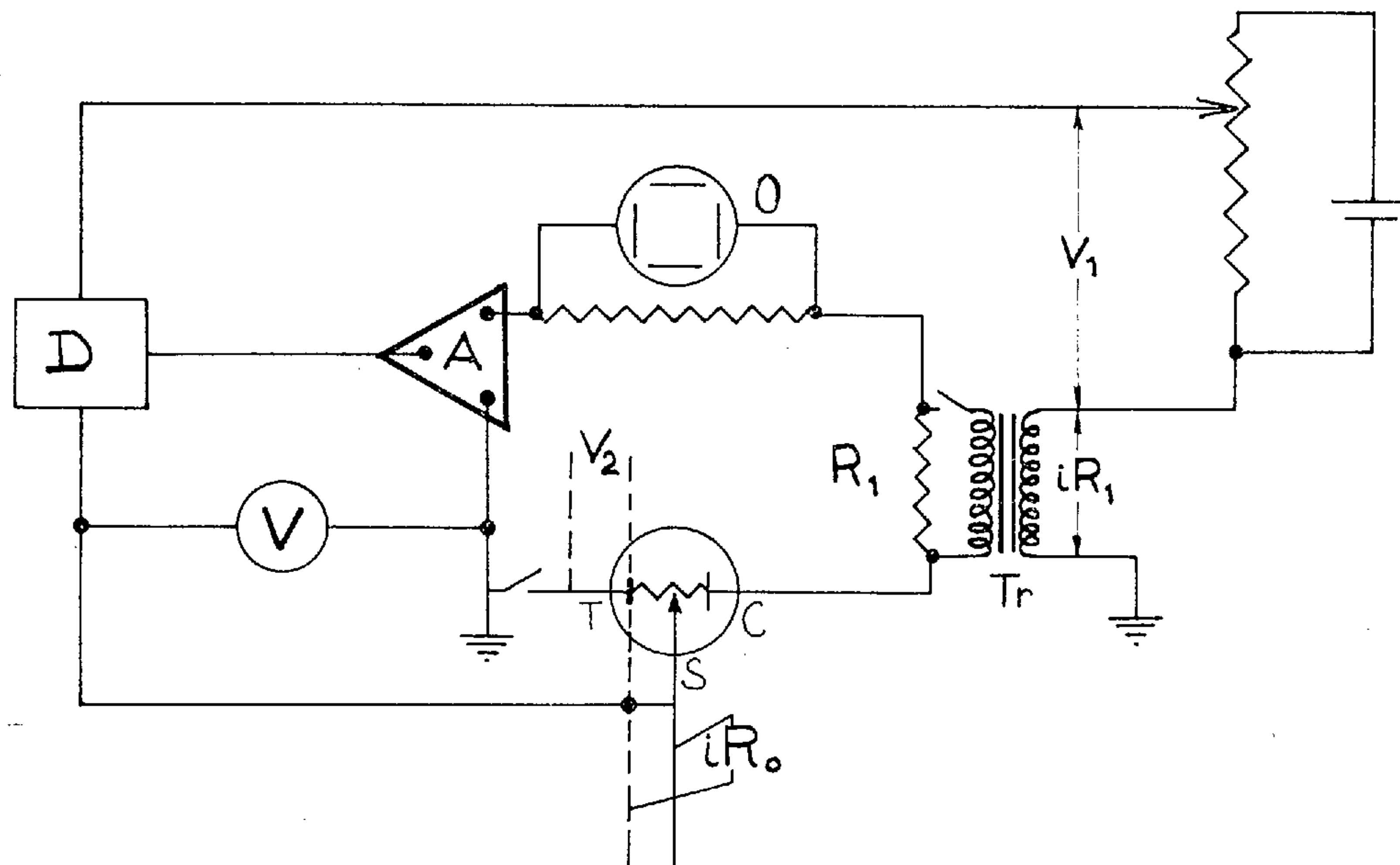


Fig. 3. — D, circuit sensible; A, amplificateur; O, oscilloscope; Tr, transformateur; V, millivoltmètre électronique.

$R_0 = 10\ \Omega$, non corrigée et (*c*) en présence de la même résistance mais corrigée ([4]).

Dans la pratique, la mesure de R_0 peut s'effectuer aisément par exemple par la méthode d'enclenchement galvanostatique ([5]), même pour des électrodes poreuses. Il est donc possible dans tous les cas ([6]) d'assurer le contrôle effectif du potentiel dans la zone même où se produisent les phénomènes électrochimiques.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. Pyhsik. Chem.*, 3, 1955, p. 16.

([2]) A. Hodgkin, A. Huxley et B. Katz, *J. Physiology*, 116, 1952, p. 424.

([3]) H. Gerischer et K. Staubach, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 789.

([4]) *Cf.* K. Arnold et K. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 401.

([5]) Il n'a pas échappé que le système Fe^{2+}/Fe^{3+} n'est pas réellement un système rapide, mais il faut noter qu'on a introduit volontairement dans le circuit des résistances beaucoup plus élevées que celles qui interviennent habituellement.

([6]) Toutefois une compensation de l'effet de capacité serait en outre nécessaire dans le cas particulier où la puissance du potentiostat serait insuffisante.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise*).

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la cinétique de la précipitation du carbone dans les alliages fer-carbone, après trempe α, par mesure du frottement interne.* Note (*) de MM. **Pierre Chollet** et **Charles Crussard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des mesures de frottement interne effectuées au pic de Snoek sur des alliages fer-carbone, après trempe α, montrent que la cinétique de précipitation du carbone (caractérisée par l'exposant n de la loi de Wert et Zener) et l'énergie d'activation apparente qui s'y rapporte peuvent être différentes suivant la température et la teneur en carbone. Ces observations suggèrent l'existence de plusieurs mécanismes de germination et de croissance.

La mesure du frottement interne permet d'étudier la précipitation du carbone dans des alliages fer-carbone, après trempe α; des travaux récents ([1]) ont montré que la cinétique de la précipitation change lorsque la température de vieillissement est inférieure à environ 60°C, pour des alliages fer-carbone contenant 0,022 %C. Ce phénomène se traduit par une augmentation de l'exposant n de l'équation proposée par Wert et Zener : $W = 1 - \exp[-(t/\gamma)]^n$ (où W est la fraction de carbone précipité au temps t, et γ une constante), et une diminution de l'énergie d'activation apparente pour la précipitation. Il a été attribué à une modification dans les conditions de germination [([1]), ([2])].

Les essais qui sont décrits ci-dessous ont porté sur une gamme de concentrations en carbone et de températures de vieillissement plus large que les travaux antérieurs; ils montrent que les phénomènes sont plus complexes qu'on ne le supposait jusqu'ici.

Les mesures de frottement interne ont été effectuées à la température du pic de relaxation dû au carbone (pic de Snoek) soit 26°C pour la fréquence utilisée, qui était de 0,2 c/s, à l'aide de l'hystérésimètre à lame conçu par Collette ([3]). Les alliages fer-carbone utilisés ont été élaborés par fusion sous vide à partir de fer électrolytique; ils contenaient environ 0,005, 0,012 et 0,022 % de carbone en poids et moins de 0,001 % d'azote. Les éprouvettes recuites 15 h sous vide à 720°C puis trempées à l'eau glacée ont subi un vieillissement à des températures comprises entre 23 et 225°C. La fraction de carbone précipité W a été calculée de la façon habituelle, au moyen de la relation $W = (Q_0^{-1} - Q_t^{-1})/(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1})$, dans laquelle Q^{-1} représente le quotient par π du décrément logarithmique δ; les indices o, t et ∞ se rapportent à l'état trempé, au temps t et à la fin de la précipitation respectivement.

La figure 1, relative à l'alliage contenant environ 0,005 % de carbone, montre l'évolution isotherme du frottement interne Q^{-1} en fonction de la durée de vieillissement à différentes températures. La courbe située en haut et à droite de cette figure montre de plus qu'après vieillissement prolongé à 100°C, le frottement interne ne permet plus de détecter la

présence de carbone en solution solide (absence du pic de Snoek); la valeur mesurée de 0,001 pour Q^{-1} correspond au bruit de fond de l'appareil.

La figure 2 représente la variation en coordonnées doublement logarithmiques de - ln (1 — W) en fonction de la durée de vieillissement. On voit que la loi de Wert et Zener est bien vérifiée, surtout pour les températures inférieures ou égales à 100°C. Dans le tableau I figurent les valeurs de la pente des droites (exposant n) obtenues pour les divers essais effectués. On retrouve le résultat obtenu par Doremus [1], pour l'alliage le plus riche en carbone. D'autre part, on remarque que pour l'alliage à 0,005 % de carbone, à 200°C, ainsi que pour l'alliage à 0,012 %C, à 225°C, l'exposant n atteint la valeur de 2/3, qui est caractéristique du vieillissement après écrouissage. A cet égard, il n'est pas inutile de préciser que les éprouvettes trempées n'ont subi aucun écrouissage et que les résultats obtenus sont reproductibles.

TABLEAU I.

Exposant n de l'équation $W = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n$.

Teneur en carbone des alliages (% en poids).	Température de vieillissement (°C).						
	23.	50.	100.	150.	175.	200.	225.
0,005	1,2	1,2	1,2	1,0	0,95	$\leqq$0,66	–
0,012	1,15	1,15	1,2	$\leqq$1,1	$\leqq$1,1	$\leqq$1,0	$\leqq$0,66
0,022	1,55	1,55	1,2	1,2	1,2	–	–

Si l'on étudie la variation de la durée de vieillissement nécessaire à la précipitation d'une même fraction, disons 50 %, du carbone contenu en solution solide aussitôt après trempe, en fonction de l'inverse de la température absolue de vieillissement, on obtient les résultats représentés sur la figure 3, pour les trois alliages fer-carbone utilisés. L'anomalie observée par Doremus [1] (vitesse de précipitation élevée à basse température), s'observe ici pour l'alliage le plus chargé en carbone. D'autre part, pour l'alliage le moins chargé en carbone, à la diminution de l'exposant n correspond un coude dans la courbe de la figure 3, au-delà de 100°C environ. Le même phénomène se produit pour l'alliage à 0,012 % de carbone, mais le changement de pente intervient à plus haute température.

Les trois droites parallèles sur la figure 3 permettent de calculer une énergie d'activation apparente de 16 500 $\pm$ 500 cal/mole, valeur en bon accord avec celle obtenue par Doremus [1].

Ainsi, dans les conditions des essais effectués, il semble qu'on puisse distinguer trois domaines de température où la cinétique de la précipitation est différente; les limites de ces domaines augmentent quand la teneur en carbone croît (*fig.* 3).

L'ensemble des phénomènes dépend de façon complexe de la germination et de la croissance des précipités. La transition entre les domaines inférieur et moyen (*fig.* 3) semble due essentiellement à un changement dans le mode de germination, comme l'a suggéré Doremus.

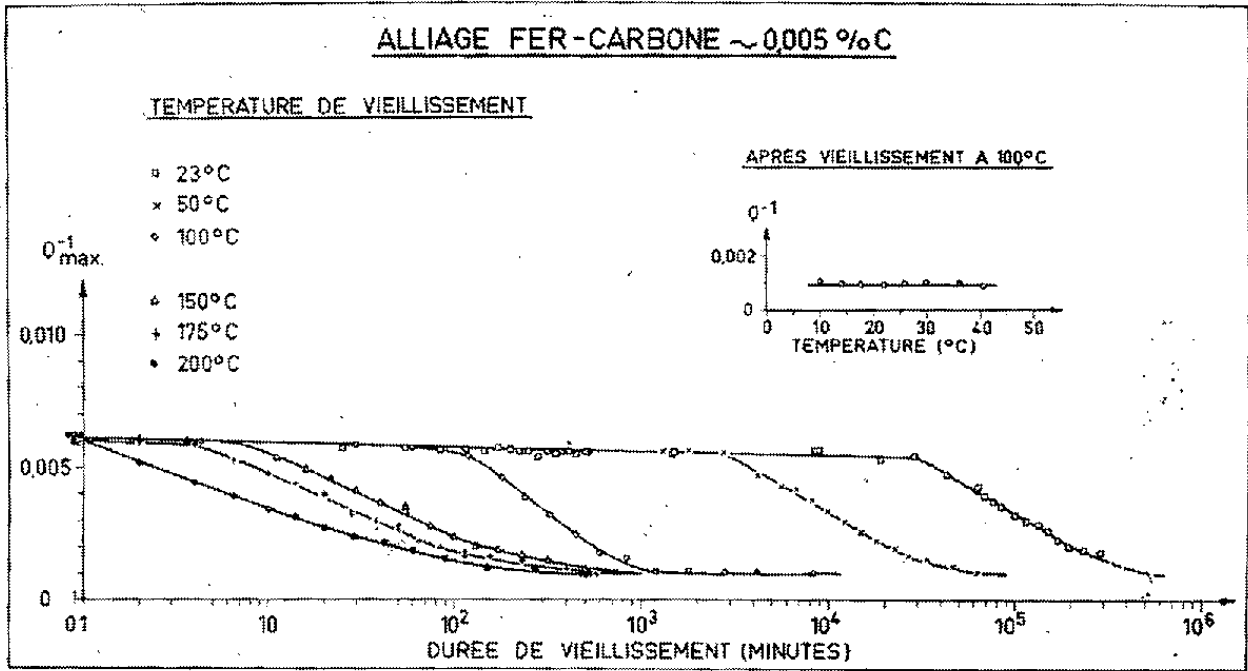


Fig. 1.

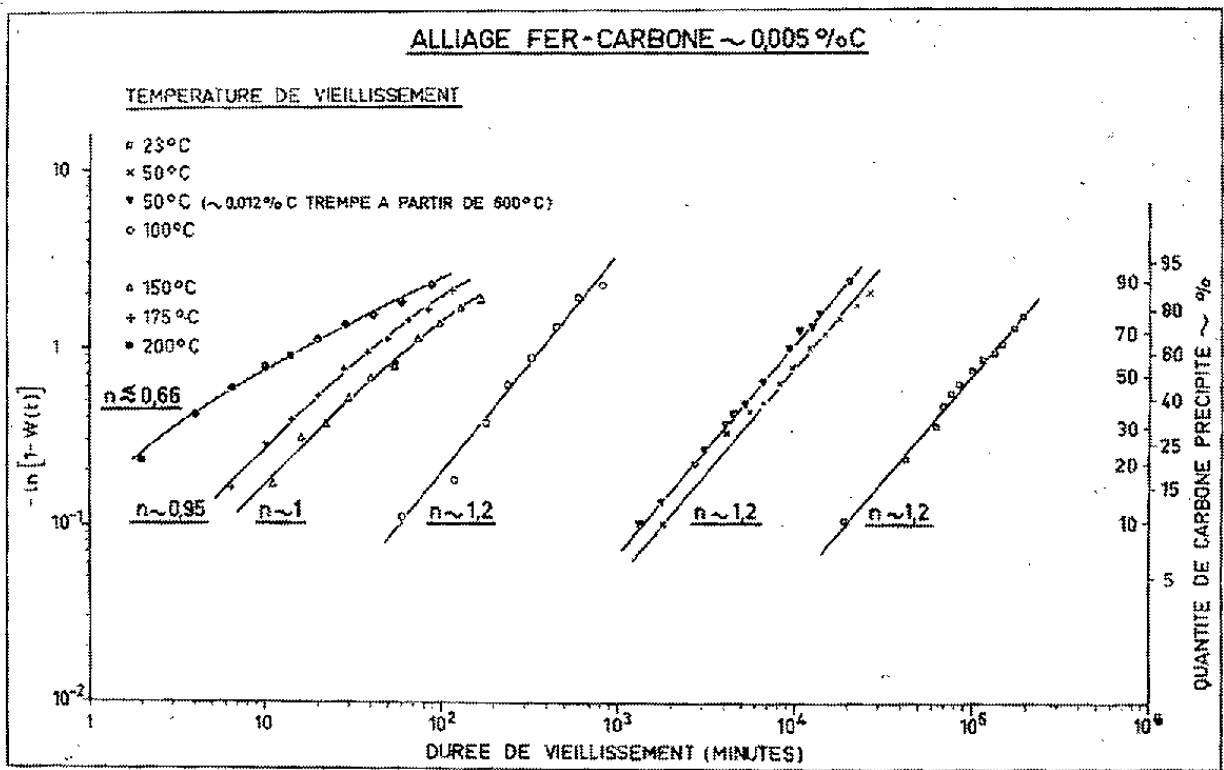


Fig. 2.

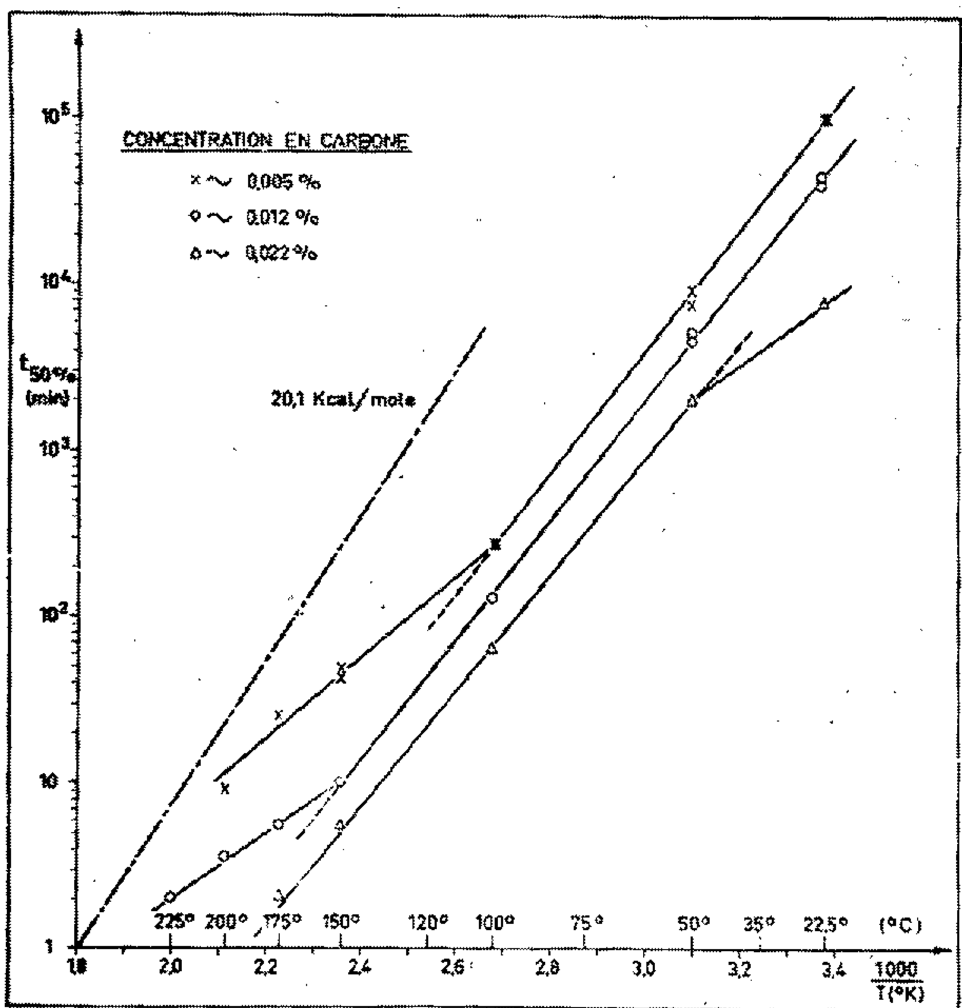


Fig. 3.

Pour la transition entre le domaine moyen et supérieur, nous proposons une nouvelle explication portant sur les facteurs de croissance : au cours de la précipitation, la force agissant sur la migration des atomes de carbone se compose de deux termes (4); l'un dû à l'interaction élastique, l'autre au gradient chimique. Lorsque le premier agit seul, on trouve la loi en $n = 2/3$; l'action du deuxième relève l'exposant n (5); cette action doit se manifester surtout à basse température, et disparaître au-dessus d'une température critique où le gradient chimique devient négligeable sur une distance égale à la distance moyenne des dislocations. Une évaluation approchée donne ainsi pour cette température, 150 à 200°C, ce qui correspond aux valeurs expérimentales.

(1) R. H. DOREMUS, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 596.
(2) W. C. LESLIE, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 1004.
(3) G. COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.
(4) C. CRUSSARD, *Métaux-Corrosion*, 25, n° 301, 1950, p. 203.
(5) B. A. BILBY, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, n° 8, 1955, p. 673.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique et rupture de monocristaux d'uranium par traction à —196°C.* Note (*) de MM. **André Lemogne** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation par traction à — 196°C de monocristaux d'uranium préparés par changement de phase. présente les mêmes types de déformation qu'à la température ambiante à l'exclusion des bandes de déformation et des glissements déviés. La prédominance du maclage s'accompagne de la rupture avec faible allongement suivant les plans de composition de macle.

Les monocristaux soumis à la traction ont été obtenus par la méthode du changement de phase, à partir d'uranium de pureté nucléaire courante [1]. Ils présentent une structure polygonisée, inhérente à la technique employée. La figure 1 précise les orientations des cristaux soumis à la traction, et les modes prépondérants de déformation subis par chacun d'eux.

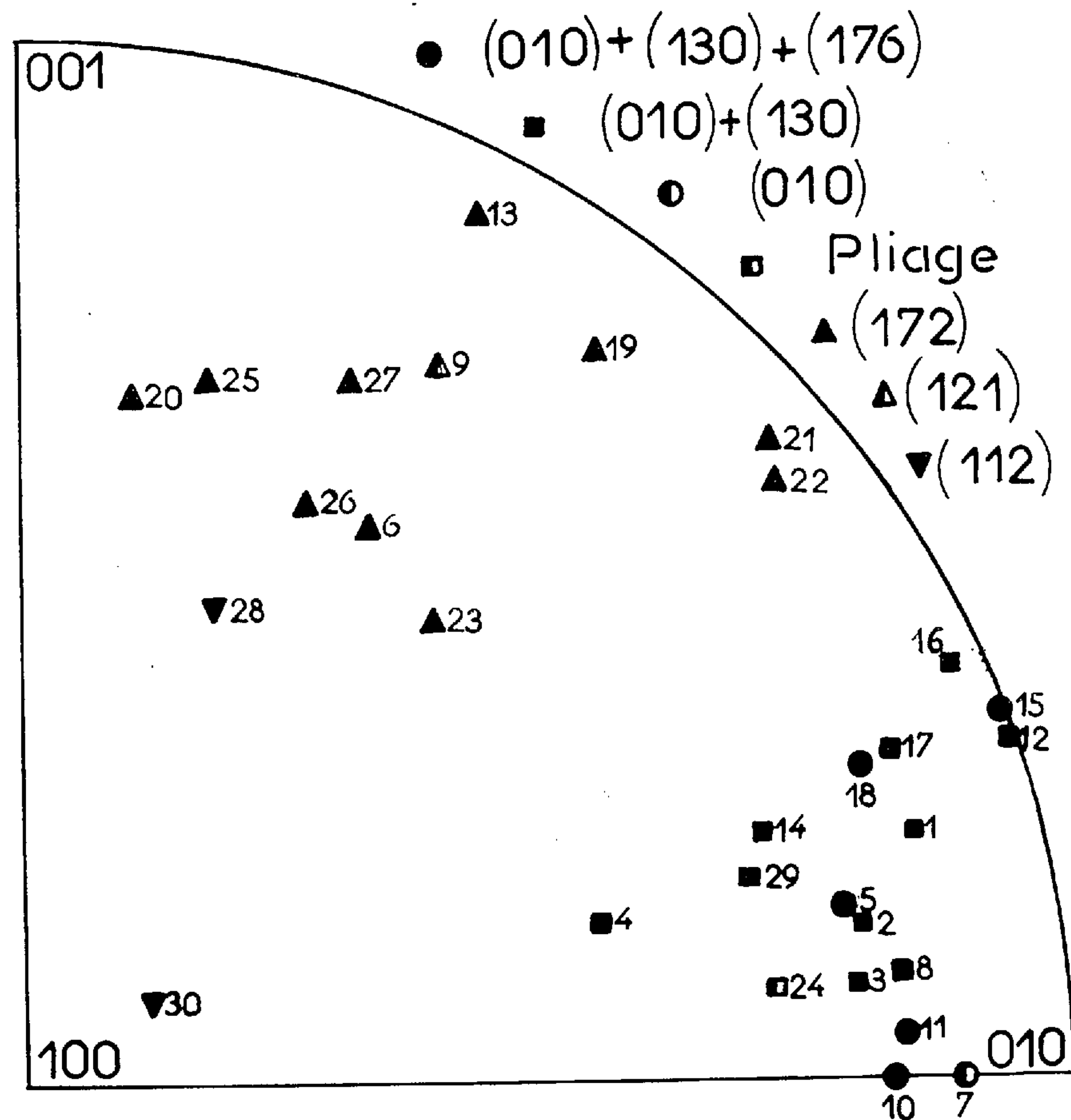


Fig. 1. — Report stéréographique des pôles des plans normaux à l'axe de traction des monocristaux d'uranium tractionnés à — 196°C. Les divers signes n'indiquent que le type de déformation prépondérant.

Nous avons fait les observations suivantes :

1° Tous les mécanismes de maclage, actifs à la température ordinaire [2], le sont également à —196°C. Nous avons noté plus spécialement la facilité du déclenchement des macles {172} dans un vaste domaine d'orientations alors que Teeg a observé rarement ce maclage par compression de monocristaux à —196°C [3].

2° Le glissement (010)-[100] a pu être mis en évidence, sur presque tous les échantillons. Nous avons également décelé sur les monocristaux n°s 9 et 30, le glissement (110), auquel est associée la direction [001],

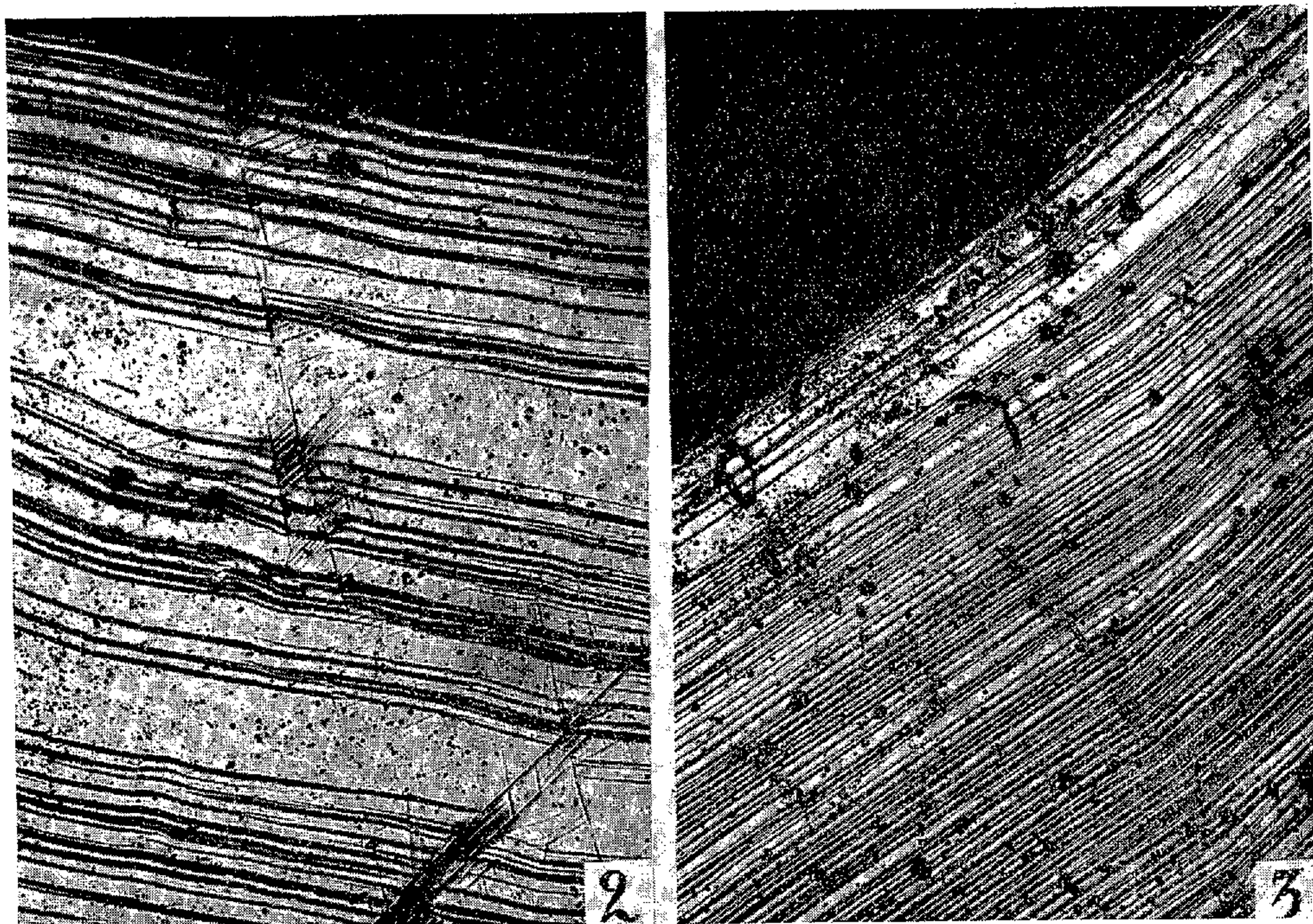


Fig. 2. — Rupture suivant le plan de maclage {172} du cristal n° 26.
On peut remarquer au voisinage de la rupture des traces de glissement (010)-[100] (G × 75)
Fig. 3. — Rupture suivant le plan de maclage {121} du cristal n° 9
(la verticale représente la direction de traction) (G × 75).

à basse température. Une seule éprouvette (n° 24), a présenté un pliage macroscopique associé au glissement (010)-[100]. Ni micropliages, ni glissements déviés n'ont pu être mis en évidence.

3° L'allongement à la rupture est faible, 1 % en moyenne. Celui-ci est plus important quand la déformation est assurée par un maclage prépondérant : {172} ou {121}. Ainsi le monocristal n° 9 s'est rompu après 4 % d'allongement.

4° La rupture est du type fragile sans striction préalable. Comme Cahn [4] l'a déjà observé sur des polycristaux d'uranium, la rupture se

produit suivant un plan de composition de macle, alors qu'en général les cristaux d'autres métaux se rompent par « clivage » suivant un plan de glissement. Cahn par analogie avec la rupture de cristaux minéraux, a donné au type de rupture suivant un plan de macle, le nom de « parting ». Nous avons observé la rupture suivant tous les plans de macle possibles pour l'uranium, sauf le plan de macle {176} (*fig.* 2 et 3).

5° Les macles {130} se sont déclenchées d'une manière anormale, en ce sens que leur apparition conduit à un raccourcissement du monocristal incompatible avec les conditions de déformation 5. Étant toujours localisées dans le voisinage de la surface de rupture, nous pensons que les macles {130} sont induites par les contraintes issues de la propagation des criques de rupture à travers le cristal. Les macles {130}, observées pour ces orientations, seraient donc postérieures au déclenchement du processus de rupture.

6° Nous n'avons pu déterminer quantitativement une contrainte normale de rupture constante, pour chacune des macles conduisant au « parting ». Cependant, si plusieurs macles se déclenchent au cours de la déformation plastique, la rupture a lieu préférentiellement sur la macle supportant la valeur la plus élevée de la contrainte normale.

En conclusion, l'uranium fournit un des rares exemples de rupture fragile à basse température non par un clivage suivant un plan dense mais suivant un plan de composition de macle [(6), (7)].

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.
(2) D. Calais, *Thèse*, Paris, 1960; D. Calais, P. Lacombe et Mme Simenel, *J. Nuclear Mat.*, 1, 1959, p. 325.
(3) R. O. Teeg et R. E. Ogilvie, *J. Nuclear Mat.*, 1, 1961, p. 81.
(4) R. W. Cahn, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 49.
(5) E. Schmid et W. Boas, *Kristallplatizität*, Springer, Berlin, 1935.
(6) R. E. Reed-Hill et W. D. Robertson, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 728.
(7) U. Wolff, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 327.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la décomposition thermique comparée de diverses austénites*. Note (*) de M. **Paul Gendrel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de la décomposition de l'austénite par refroidissement, on précipite soit le graphite, soit la cémentite suivant que l'alliage est pur ou non.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avions confronté diverses observations relatives à la solubilité du graphite dans l'austénite. Cette étude se rapportait à une série d'alliages Fe-C de pureté inégale et les résultats donnés par la diffractométrie des rayons X corroboraient dans leur ensemble ceux de la thermogravimétrie. Ils nous avaient, en outre, conduit à supputer la présence d'une deuxième phase coexistant avec le graphite ou se substituant à lui. Cette Note a pour objet de préciser la nature de ce constituant pour lequel nous avions envisagé soit un composé d'insertion de l'oxygène dans le graphite, soit la cémentite.

On se rappelle que le traitement des alliages est conduit de la manière qui suit :

— les échantillons sont traités à 1060°C par une atmosphère H_2-CH_4 légèrement carburante et le carbone introduit est entièrement sous forme dissoute;

— la température est ramenée à 1000°C de manière à précipiter éventuellement le carbone insoluble;

— les échantillons sont maintenus 48 h à cette température pour réaliser au mieux l'équilibre entre phases, puis trempés.

La détermination de l'arête a de la maille cubique de l'austénite à 1000°C en fonction du taux de carbone C % de l'alliage montre que :

1° pour la nuance ZF [préparée à partir d'un fer de zone fondue (3)] la relation entre a et C % est linéaire jusqu'à 1 % C. Au-dessus de cette valeur, l'invariance de a caractérise l'équilibre entre l'austénite et le graphite dont on identifie les raies de diffraction (au-dessus de 1,09 % C);

2° pour les nuances impures comme $B + O_2$ (contenant 650.10^{-6} d'oxygène) et A (préparée à partir d'un fer technique Armco), cette relation linéaire se vérifie jusqu'à 1,6 % C. Entre 1,6 et 1,7 % C, on observe l'amorce d'un palier d'ordonnée $a = 3{,}6125 \pm 5.10^{-4}$ Å;

3° pour la nuance P (dont le fer de départ est sensiblement moins pur que ZF), on observe bien, comme dans le premier cas, un palier à partir de 1 % C. Par contre, entre 1,4 et 1,5 % C, le paramètre a remonte très brutalement pour atteindre un nouveau palier à la même ordonnée que dans le cas 2° ($a = 3{,}6135 \pm 5.10^{-4}$ Å). La phase graphite est également identifiée entre 1,15 et 1,50 % C.

Ces dernières observations se justifient donc bien par l'existence d'une phase se déposant dans les sites de germination possible du graphite en même temps que lui ($1{,}4 \leq C\,\% \leq 1{,}5$), puis à sa place ($C\,\% > 1{,}5$).

L'hypothèse d'un composé d'insertion d'oxygène dans le graphite semble devoir être écartée pour la raison qui suit :

— L'étude cristallographique du carbone précipité, et en particulier la mesure de la distance C/2 entre ses plans d'hexagones semble montrer que la maille n'est pas dilatée ou trop peu pour qu'on puisse imaginer la présence d'oxygène inséré. On sait, en effet, que l'allongement de la maille suivant [002] est très important dans les composés du graphite (en particulier dans l'oxyde graphitique, C/2 est multiplié par 1,8).

Par contre, l'hypothèse de la cémentite est très vraisemblable parce que :

a. le recuit prolongé d'un échantillon P chargé à 1,5 % C diminue la longueur de la maille de la solution solide en même temps qu'apparaissent les raies du graphite : ceci est le mode de décomposition du carbure;

b. la valeur $3{,}6135 \pm 5.10^{-4}$ Å de a correspond bien au paramètre de l'austénite en équilibre avec la cémentite : par mesure directe nous avons obtenu $a = 3{,}6125 \pm 5.10^{-4}$ Å.

En conclusion, la décomposition par refroidissement de l'austénite conduit à trois processus :

— le premier est spécifique des alliages très purs comme ZF : tout le carbone insoluble précipite sous forme de graphite;

— le second, au contraire, se manifeste dans les alliages contenant beaucoup d'impuretés : c'est la cémentite qui se dépose;

— le troisième constitue le cas intermédiaire. On le rencontre dans les alliages comme P contenant assez peu d'éléments étrangers (environ 4 à 5 fois plus que dans ZF). A mesure que la teneur en carbone excédentaire croît, on précipite d'abord le graphite, puis un mélange de graphite et de cémentite et enfin la cémentite pure.

Ainsi, ces faits apportent une nouvelle confirmation du rôle fondamental joué par les impuretés dans les transformations à l'état solide.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) P. Gendrel, C. Crussard et L. Jacqué, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 276.

(2) P. Gendrel et L. Jacqué, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1055.

(3) Fer de zone fondue préparé au laboratoire de Vitry du C. N. R. S.

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation de vagues cinétiques pour l'étude de complexes thiocyanate et chlorure. Comparaison de quelques résultats avec ceux obtenus par spectrophotométrie.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **José-Maria Caldero**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de complexes au moyen de vagues cinétiques indicatrices de la concentration de l'ion complexant peut être très précise lorsque les conditions sont favorables. Les constantes de formation de monocomplexes thiocyanate de Ni (II), Co (II), Cd (II) et Mn (II) ont été déterminées ainsi que celles des complexes monochlorure.

Nous avons montré précédemment qu'une nouvelle méthode d'étude des complexes peut être mise en œuvre à partir des vagues cinétiques que donnent certains complexes électrochimiquement actifs en équilibre avec des ions simples moins actifs [(1), (2)].

Plusieurs complexes de titane (IV) réagissent à l'électrode à gouttes de mercure plus rapidement que les ions simples. Lorsque la concentration des ions complexants est suffisamment faible, la hauteur de la vague observée lui est proportionnelle car c'est alors la vitesse de la formation chimique du complexe qui limite la réaction globale à l'électrode.

Nous avons utilisé la hauteur des vagues cinétiques du complexe Ti (IV)/SCN^- comme grandeur expérimentale indicatrice de la concentration des ions complexants libres SCN^- dans des solutions contenant un accepteur de ces ions. Après un travail préliminaire présentant les possibilités de la méthode (2), nous avons entrepris une étude plus complète qui, commencée à propos de complexes thiocyanate, est poursuivie en considérant d'autres complexes.

Pour les constantes de formation des monocomplexes thiocyanate de Ni (II), Co (II), Cd (II) et Mn (II) nous avons obtenu les valeurs suivantes en milieu acide perchlorique :

	I_{NaClO_4}					
	0,7.	1.	1,5.	2.	2,5.	5.
β_{NiSCN^+} . . .	16,4 ± 0,6	14,9 ± 0,5	13,2 ± 0,5	–	13,0 ± 0,3	18,5 ± 1,5
β_{CoSCN^+} . . .	–	–	9,6 ± 0,3	9,6 ± 0,3	–	–
β_{CdSCN^+} . . .	–	20,4 ± 1,5	–	–	–	–
β_{MnSCN^+} . . .	6,3 ± 0,3	–	5,4 ± 0,1	–	5,2 ± 0,1	–

Les valeurs moins précises correspondent à des conditions expérimentales moins favorables ainsi que nous l'expliquons par ailleurs (10).

Nous avons ensuite cherché à étudier indirectement par cette méthode d'autres complexes en équilibre avec les précédents : si l'on ajoute un anion tel que Cl^-, complexant le cation métallique en équilibre avec les ions SCN^-, la concentration de ces derniers augmente et avec elle notre grandeur indicatrice, la hauteur de la vague.

Par une méthode graphique, nous avons ainsi trouvé les valeurs des constantes de formation des monocomplexes MCl^+ à force ionique $I = 1,5$:

$$\beta_{1\,CdCl^+} = 11,4 \pm 0,7, \qquad \beta_{1\,CoCl^+} = 0,5 \pm 0,05, \qquad \beta_{1\,MnCl^+} = 1,1 \pm 0,2.$$

Le complexe $NiCl^+$ est trop peu stable pour être étudié de cette manière : nous ne pouvons pas augmenter la concentration des ions Cl^- au-delà de 1,3 M car en milieu Cl^- concentré, il apparaît un courant de réduction parasite dû à Ti (IV)/Cl^- qui empêche la mesure de celui de Ti (IV)/SCN^-.

Spectrophotométrie. — Les complexes thiocyanate de cadmium et de manganèse ne sont absorbants ni dans le visible ni dans l'ultraviolet. Le monocomplexe de cobalt absorbe la lumière visible ([3]) et nous avons constaté qu'il présente d'autre part un maximum d'absorption dans l'ultraviolet vers 275 mμ tandis que le complexe de nickel absorbe seulement dans l'ultraviolet où son maximum d'absorption n'est pas observable dans les conditions opératoires. A 275 mμ, longueur d'onde où les réactifs SCN^- et M^{2+} ne sont pas absorbants aux concentrations utilisées, nous avons tracé les courbes densité optique $E = f[M(II)]$, à concentration constante de thiocyanate, choisie suffisamment faible pour que seul le premier complexe soit présent. L'acidité était la même que pour les essais polarographiques. D'après ces courbes, nous avons calculé :

$$\beta_{1\,NiSCN^+} = 12,7 \pm 1 \quad (I = 2), \qquad \varepsilon_{276} = 90,5;$$
$$\beta_{1\,CoSCN^+} = 9,9 \pm 1 \quad (I = 1,5), \qquad \varepsilon_{275} = 460.$$

En présence d'une concentration assez élevée d'ions Cl^-, l'absorption des solutions de thiocyanate de nickel ou cobalt diminue. La diminution de la concentration du complexe thiocyanate, déterminée par mesure de la densité optique, permet de calculer la constante de formation des complexes $NiCl^+$ et $CoCl^+$:

$$\beta_{1\,NiCl^+} = (1,4 \pm 0,6).10^{-1}, \qquad \beta_{1\,CoCl^+} = 0,4 \pm 0,1, \qquad I = 1,5.$$

Les valeurs des constantes obtenues par spectrophotométrie sont en bon accord avec celles déterminées au moyen des vagues cinétiques mais ces dernières sont plus précises. La méthode polarographique donne directement avec sécurité la concentration de l'ion complexant libre, tandis que la courbe de dosage spectrophotométrique est utilisée pour calculer deux inconnues, le coefficient d'absorption molaire ε et la concentration du complexe en chaque point. En effet, on ne peut pas atteindre ε directement, les complexes n'étant pas assez stables pour que la réaction puisse être réalisée quantitativement.

Pour les complexes $NiSCN^+$ et $CoSCN^+$, nos valeurs des constantes β_1 concordent bien avec les dernières données bibliographiques [([4]), ([3])]. L'accord est moins bon pour $CdSCN^+$ [([5]), ([6])] et pour $MnSCN^+$ ([7]). Cependant c'est dans le cas de ce dernier complexe que la méthode polarographique que nous employons donne les meilleurs résultats.

Pour les complexes monochlorure moins stables, nos valeurs de β_1 diffèrent au plus d'un facteur 2 de celles données précédemment [(8), (9)].

Remarque. — Nous n'avons pas tenu compte de la faible proportion d'acide HSCN présente dans les solutions 0,3 à 0,6 N en ions H^+. En fait, toutes les constantes β_1 des complexes thiocyanate précédemment déterminées doivent être multipliées par le facteur $1 + H^+/k_d$, k_d étant la constante de dissociation de l'acide (1).

L'augmentation relative résultant de cette correction ne dépasse pas quelques unités pour 100.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) S. Tribalat et D. Delafosse, *Anal. Chem. Acta*, 19, 1958, p. 74; D. Delafosse, *Thèse*, Paris, 1956.

(2) S. Tribalat avec D. Delafosse, C. Piolet et C. Zeller, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 443-452.

(3) S. Tribalat et C. Zeller (sous presse); C. Zeller, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

(4) S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand*, 7, 1953, p. 21-31.

(5) Leden, *Phys. Chem.*, 1941, 188, 160.

(6) D. N. Hume, D. D. Deford et G. C. Cave, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5323.

(7) K. B. Yatsimirskii et V. D. Korableva, *Zhur Neorg. Khim*, 3, 1958, p. 339.

(8) E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 319.

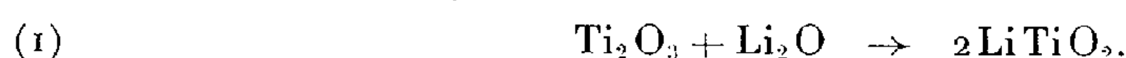
(9) B. Tremillon, *D. M. C. A.*, n° 603, septembre 1958; et thèse, Paris 1959.

(10) S. Tribalat et J. M. Caldero, *J. electroanal. Chem.* (sous presse).

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé oxygéné du titane trivalent :* $NaTiO_2$. Note de MM. **Paul Hagenmuller, André Lecerf** et **Marc Onillon**, présentée par M. Paul Pascal.

Un oxyde double inédit de sodium et de titane trivalent, de formule $NaTiO_2$, est obtenu par action du sodium sur TiO_2 en tube scellé à 900°C. $NaTiO_2$ est rhomboédrique, isotypique du ferrite $NaFeO_2\alpha$ et de paramètres hexagonaux $a = 3,02$ et $c = 16,2$ Å.

Dans un travail récent effectué au laboratoire, A. Lecerf ([1]) a montré que l'oxyde Ti_2O_3 réagissait à 900°C avec Li_2O en formant un oxyde double $LiTiO_2$:



$$(1) \qquad Ti_2O_3 + Li_2O \rightarrow 2LiTiO_2.$$

Dans des conditions analogues, l'oxyde Na_2O, loin de conduire à un oxyde mixte, est réduit par Ti_2O_3 avec formation de TiO_2 et départ de sodium :



$$(2) \qquad Ti_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2TiO_2 + 2Na.$$

La variation d'énergie libre correspondante ΔG est effectivement négative à 900°C. En supposant que Ti_2O_3, Na_2O et TiO_2 sont des phases condensées non miscibles et que la vapeur de sodium n'est miscible à aucune des phases précédentes, ΔG est en effet égale à $\Delta G^0 + 2\ RT\ \text{Log}\ p_{Na}$. A 900°C, selon les tables de J. Elliot et M. Gleiser ([2]), $\Delta G^0 = -5,0$ kcal, avec une approximation inférieure à cette valeur; d'autre part, l'expérience étant effectuée dans un tube chaud et froid, la tension de vapeur du sodium est inférieure à l'atmosphère et l'expression $2\ RT\ \text{Log}\ p_{Na}$ est elle-même négative.

Étant donné la faible valeur de ΔG, nous avons tenté d'inverser la réaction (2) en faisant réagir le sodium sous pression sur TiO_2 en vue d'obtenir un oxyde mixte de titane trivalent et de sodium.

Nous avons opéré à 900°C dans un tube scellé de fer doux; le temps de chauffe était de 7 h. Après refroidissement et ouverture du tube, le sodium était distillé à 300°C sous vide inférieur à 10^{-4} mm de mercure.

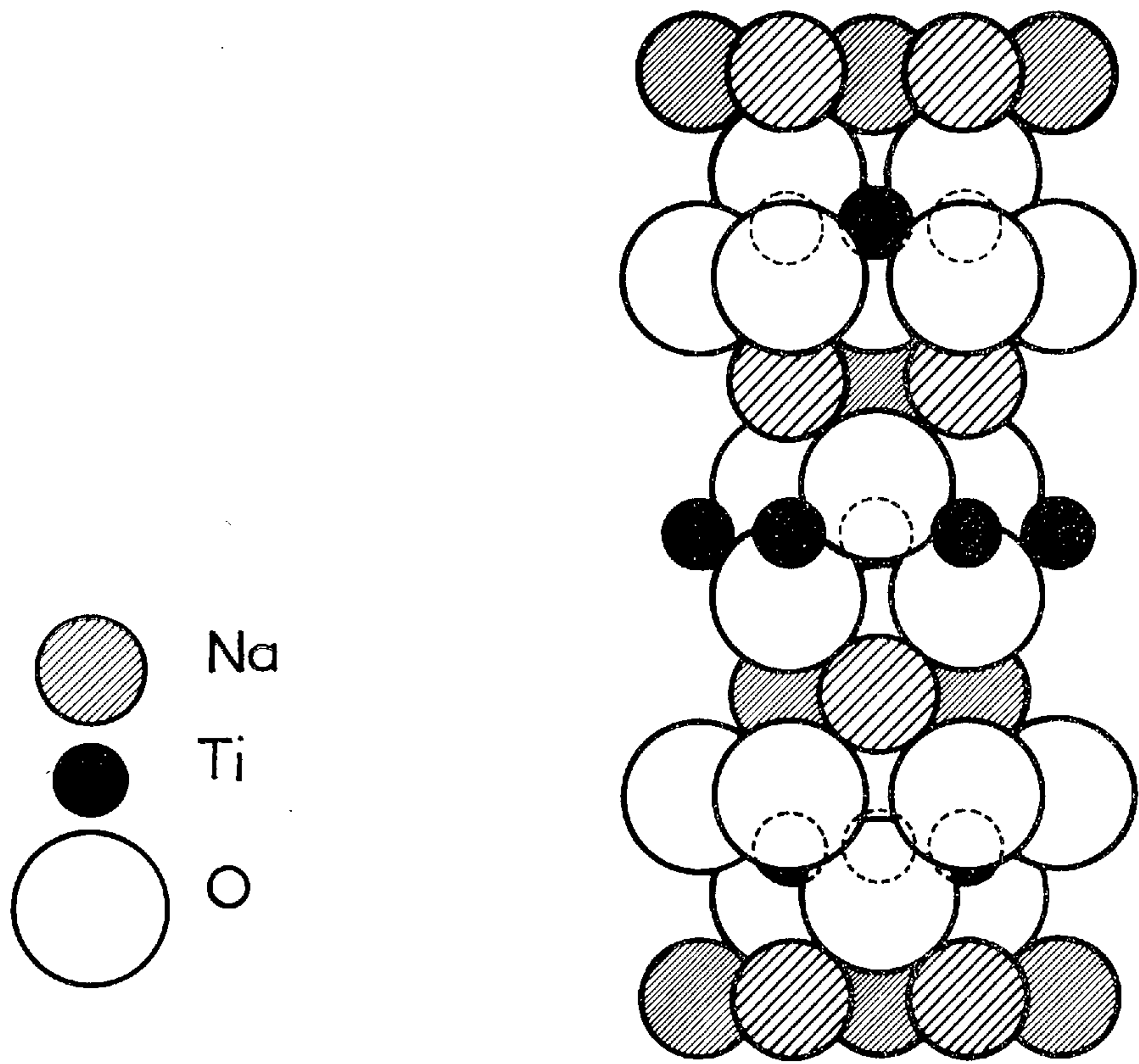
Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre d'un noir intense, très oxydable à l'air. L'analyse chimique permet de lui attribuer la formule $NaTiO_2$ (Na : théor. 22,35 %, exp. 22,2 %; Ti : théor. 46,55 %, exp. 46,3 %; O par différence : théor. 31,10 %, exp. 31,5 %).

Le spectre Debye-Scherrer indique que $NaTiO_2$ est isotypique de la variété rhomboédrique du ferrite $NaFeO_2$ ($NaFeO_2\alpha$), dont la structure a été déterminée par Goldsztaub ([3]).

Le groupe d'espace est D_{3d}^{5}; en notation hexagonale seules existent en effet les raies telles que : $-h+k+l=3n$. Les valeurs des paramètres hexagonaux sont : $a = 3{,}02$ Å, $c = 16{,}2$ Å.

d (Å).	h k l.	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$	d (Å).	h k l.	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
5,370.....	0 0 3	F	68	1,289.....	2 0 2	f	4
2,712.....	0 0 6	f	19	1,246.....	0 2 4	M	11
2,562.....	1 0 1	M	3	1,140.....	0 2 7	f	2
2,480.....	0 1 2	M	23	1,101.....	2 0 8	f	5
2,194.....	1 0 4	TF	100	1,062.....	0 1 14	f	7
1,740.....	1 0 7	M	11	1,020.....	0 2 10	f	4
1,604.....	0 1 8	F	21	1,010.....	1 1 12	f	6
1,509.....	1 1 0	F	28	0,981.....	1 2 2	f	9
1,451.....	1 1 3	f	6	0,963.....	2 1 4	M	23
1,381.....	1 0 10	f	12	0,949.....	1 2 5	f	1
1,355.....	0 0 12	f	2	0,892.....	1 2 8	M	17
1,320.....	1 1 6	f	12	0,883.....	1 1 15	f	2

Les coordonnées dans la maille hexagonale sont 0, 0, 0 pour le sodium, 0, 0, 1/2 pour le titane, 0, 0, 2/9 pour l'oxygène (*fig.*).



Les ions oxygène constituent un réseau pseudo-compact, d'arrangement cubique à faces centrées. Les ions Ti^{3+} et Na^{+}, disposés selon des plans perpendiculaires à l'axe ternaire, s'insèrent alternativement entre les plans d'oxygène.

La structure du nouveau composé dérive de celle de $LiTiO_2$, qui était désordonnée de type NaCl. La substitution du sodium au lithium entraîne une dilatation du cube élémentaire selon une diagonale principale et une répartition des cations selon des plans parallèles.

Nous avons essayé de mettre en évidence, par trempe à l'eau de 1000°C à 20°C, une variété de haute température de $NaTiO_2$, qui eût pu être isotypique de $NaFeO_2\beta$ étudié par Bertaut et Blum (4), puis par Collongues et Théry (5). Seule la variété rhomboédrique se formait.

Dans le nouveau composé, les ions Ti^{3+} occupent donc toujours des sites octaédriques. La coordinence 6 caractérisait déjà le titane trivalent dans tous les composés oxygénés antérieurement préparés par nous-mêmes ou par d'autres auteurs.

(1) A. Lecerf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2003.

(2) J. Elliot et M. Gleiser, *Thermoch. for Steel Mak*, Addisson Wesley Publ. Co Inc. Reading, Massach., U. S. A.

(3) S. Goldsztaub, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 44-48.

(4) Bertaut et Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429.

(5) R. Collongues et J. Théry, *Bull. Soc. Chim.*, 186, 1959, p. 1141-1144.

(Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux composés ferromagnétiques nouveaux dans le système ternaire fer-phosphore-bore.* Note (*) de Mme **Éliane Fruchart**, Mlle **Anne-Marie Triquet**, MM. **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude magnétique et structurale des différentes phases ternaires que peuvent former le fer, le bore et le phosphore a montré, outre l'existence de solutions solides de substitutions très étendues de bore dans les phosphures de fer, l'existence de deux nouvelles phases ferromagnétiques.

Tous ces composés ont été préparés sous vide en ampoule de silice, par chauffage progressif jusqu'à 1 000° de mélanges de fer réduit, de bore pulvérulent et de phosphore rouge.

La substitution du bore au phosphore dans les phosphures de fer est importante :

Fe_3P de symétrie quadratique (groupe de symétrie S_4^2-$I\bar{4}$) présente un point de Curie θ_c à 414°C et les paramètres $a = 9{,}106$ Å, $c = 4{,}465$ Å [(1) à (4)]. La variation linéaire de ses caractéristiques avec la substitution du bore au phosphore mène à la phase limite $Fe_3P_{0,64}B_{0,36}$ dont le point de Curie est à 493°C et dont les paramètres sont $a = 8{,}980$ Å, $c = 4{,}427$ Å.

La substitution du bore a été observée également dans Fe_2P dont le point de Curie situé à + 1°C monte de plus de 300°C au cours de la substitution. Cependant la possibilité d'écarts dans le rapport atomique métalloïde/métal rend cette étude plus complexe. Nous présenterons ultérieurement les résultats de ce travail.

A la composition $Fe_3B_{0,82}P_{0,18}$ correspond une phase nouvelle dont le point de Curie se situe à 527°C. Nous avons pu attribuer à cette phase une structure quadratique $a = 8{,}727$ Å, $c = 4{,}314$ Å. Cette phase présente une composition variable, ce qui entraîne une variation du point de Curie entre 513 et 528°C. Un échantillon préparé en présence de Fe_2B a pour point de Curie $\theta_c = 515°$ et pour paramètres $a = 8{,}885$ Å, $c = 4{,}439$ Å (tableau I).

Il n'est pas exclu que ces écarts de composition résultent à la fois de variations du rapport B/P et du rapport atomique métalloïde/métal. Bien que les deux phases Fe_3P et $Fe_3B_{0,82}P_{0,18}$ soient toutes deux quadratiques, leurs groupes de symétrie diffèrent, la règle d'extinction systématique pour $h + k + l = 2n + l$ du groupe de symétrie S_4^2-$I\bar{4}$ n'est pas vérifiée ici.

Dans une publication récente sur les silicoborures de fer, Aronsson et Engström (5) font mention d'une recherche de Rundqvist établissant

l'isomorphisme de Fe_5SiB_2 et Fe_5PB_2. Nous confirmons l'existence de cette phase Fe_5PB_2. Résultat nouveau, cette phase est ferromagnétique. Elle présente des écarts de composition, son point de Curie étant susceptible de varier entre 342 et 366°C. Son groupe de symétrie est D_{4h}^{18}-$I4/mcm$.

TABLEAU I.

Diagramme de diffraction de la phase $Fe_3B_{0,82}P_{0,18}$ *réalisé avec le rayonnement* K_α *du fer.*

hkl (phase α).	I_α.	$\frac{1}{d^2}$ mesuré.	$\frac{1}{d^2}$ calculé.
220	tf	0,102 28	0,102 16
201	tf	0,103 13	0,102 96
211	tf	0,115 91	0,115 73
130	Tf	0,127 77	0,127 70
301	m⁻	0,166 90	0,166 81
131	m	0,179 66	0,179 58
400	f	0,204 35	0,204 32
002	f	0,207 64	0,207 52
321	F	0,217 89	0,217 89
330	m⁺	0,229 83	0,229 86
112	F⁻	0,233 15	0,233 06
420	m⁺	0,255 41	0,255 40
202	m	0,258 74	0,258 60
411	F⁻	0,268 94	0,268 97
331	f	0,281 90	0,281 74
421	f	0,307 07	0,307 28
222	m⁻	0,309 67	0,309 68
302	tf	0,322 43	0,322 45
510	m⁻	0,331 92	0,332 02
312	m	0,335 22	0,335 22
501	tf	0,371 04	0,371 13

Voici à titre d'exemple les caractéristiques de deux termes de composition différente :

$$\theta_C = 366^\circ C: \quad a = 5{,}487\ \text{Å}, \quad c = 10{,}358\ \text{Å};$$
$$\theta_C = 346^\circ C: \quad a = 5{,}492\ \text{Å}, \quad c = 10{,}713\ \text{Å}.$$

Fe_5PB_2 est isomorphe de Cr_5B_3, Nb_5Si_3, Ta_5Ge_3, Fe_5SiB_2, Mo_5SiB_2, etc.

Si l'on ajoute aux cinq composés binaires : ferrite au phosphore, Fe_3P, Fe_2P, Fe_2B, FeB, les phases ternaires $Fe_3B_{0,82}P_{0,18}$ et Fe_5B_2P, le système fer-bore-phosphore se révèle particulièrement riche en phases ferromagnétiques. Des conclusions générales se dégagent de l'étude de ce système : en premier lieu, le point de Curie d'une phase est d'autant plus bas que sa concentration en métalloïde est plus forte, en second lieu à proportions égales, le phosphore plus que le bore abaisse le point de Curie : il en résulte que la substitution du bore au phosphore provoque une montée du point de Curie.

Cette étude complétée par la mesure des moments magnétiques doit nous apporter des documents nouveaux quant aux liaisons dans les borures et les phosphures des métaux de transition.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) LE CHATELIER et WOLOGDINE, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 709.
(2) HAUGHTON, *J. Iron Steel Institute*, 115, 1927, p. 417-433.
(3) Mme CADEVILLE et MEYER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1621.
(4) HÄGG, *Nova Acta Rediæ Soc. Sc. Uppsaleensis*, 4-7, 1927, p. 26-43.
(5) ARONSSON et ENGSTRÖM, *Acta Chem. Scand.*, 14, nº 6, 1960, p. 1403-1413.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la phase non stœchiométrique* $TiSe_2$: *étendue du domaine, variation des paramètres cristallins.* Note (*) de MM. **Philippe Bernusset** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système titane-sélénium a déjà fait l'objet de travaux parmi lesquels on peut citer ceux de Hahn et Ness ([1]) et de Ehrlich ([2]); ce dernier, s'attachant plus spécialement à l'aspect non stœchiométrique, a trouvé un passage continu entre le séléniure $TiSe_2$ cristallisant dans le type CdI_2 et le séléniure TiSe possédant la structure NiAs. Étant donné, d'une part, les résultats obtenus par l'un de nous sur le système titane-soufre ([3]), et d'autre part l'existence suspectée d'une phase intermédiaire ([4]) entre les compositions TiSe et $TiSe_2$, nous avons voulu reprendre l'étude de ce système titane-sélénium; la phase non stœchiométrique $TiSe_2$ fait l'objet de cette Note.

Les séléniures ont été préparés par synthèse directe des éléments pris en proportions convenables, ce qui détermine la valeur du rapport Se/Ti en atomes. Le titane, se présentant sous la forme de granules, ne contient que 0,30 % d'impuretés. Le sélénium, amorphe, ne renferme que 0,001 % d'impuretés. Le mélange, placé dans une enceinte vide d'air, a subi un traitement thermique de dix jours, effectué en deux temps : un jour à 800°C afin d'absorber le sélénium qui se trouve à l'état vapeur à cette température, suivi de neuf jours à 1 000°C; l'homogénéisation des séléniures ainsi assurée a été contrôlée une première fois au microscope optique avant leur broyage au mortier. Les produits formés possèdent un éclat métallique très marqué ainsi qu'une couleur virant du noir au violet vif lorsque le pourcentage en atomes de sélénium devient supérieur à 65 %. Mentionnons également la formation de monocristaux observés pour certaines zones de composition qui semblent conditionner leur morphologie : en particulier, si le rapport Se/Ti est voisin de 1,6, ces monocristaux se présentent sous la forme de prismes hexagonaux allongés, pouvant mesurer jusqu'à 4 mm dans leur plus grande dimension.

Pour suivre avec précision en fonction de la composition les variations des paramètres a et c de la maille hexagonale caractéristique du domaine non stœchiométrique $TiSe_2$, les diagrammes de rayons X ont été réalisés avec le rayonnement du cuivre, dans une chambre de Debye-Scherrer de 19 cm de diamètre pourvue d'un collimateur à fente. Un filtre de nickel de 25/1000 de millimètre d'épaisseur placé devant le film monté asymétriquement a permis d'éliminer les rayonnements K_β du cuivre, de fluorescence du titane et de diffusion de l'air. Notons que la finesse des raies en retour est un critère d'homogénéité en composition des séléniures étudiés.

Les paramètres ont été obtenus en combinant la méthode d'extrapolation de Nelson et Riley (5) à l'itération des résultats de chaque extrapolation. Les résultats des mesures sont portés sur la figure 1.

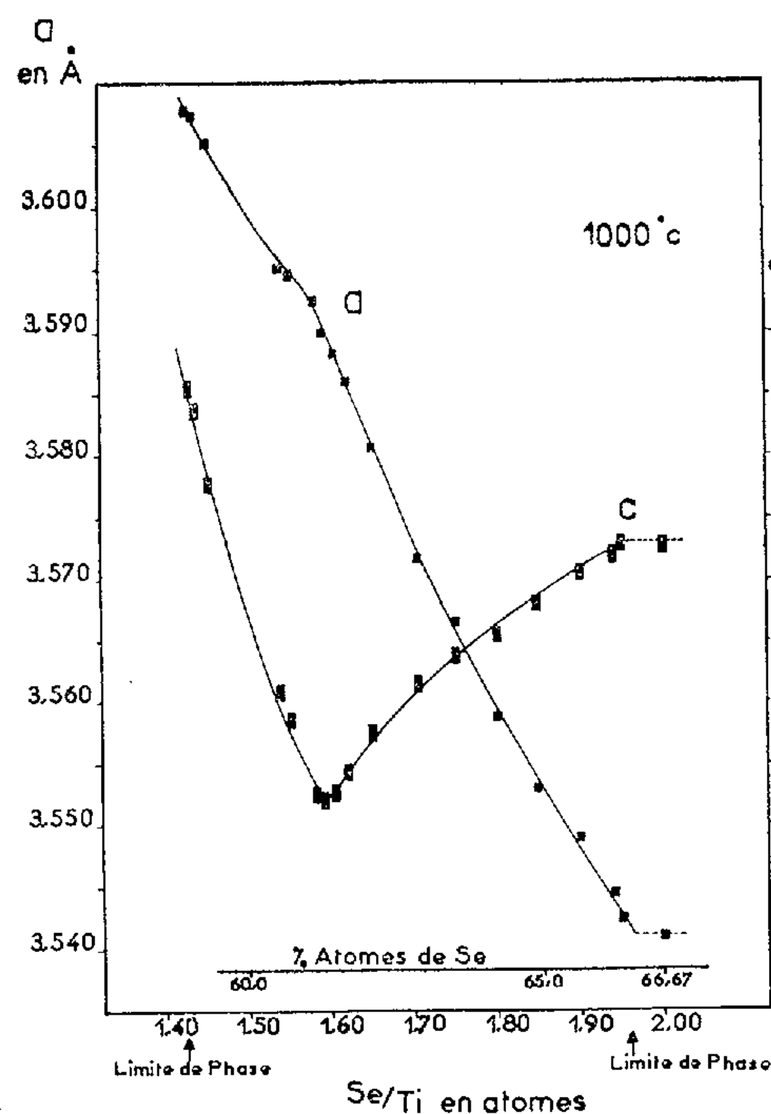


Fig. 1.

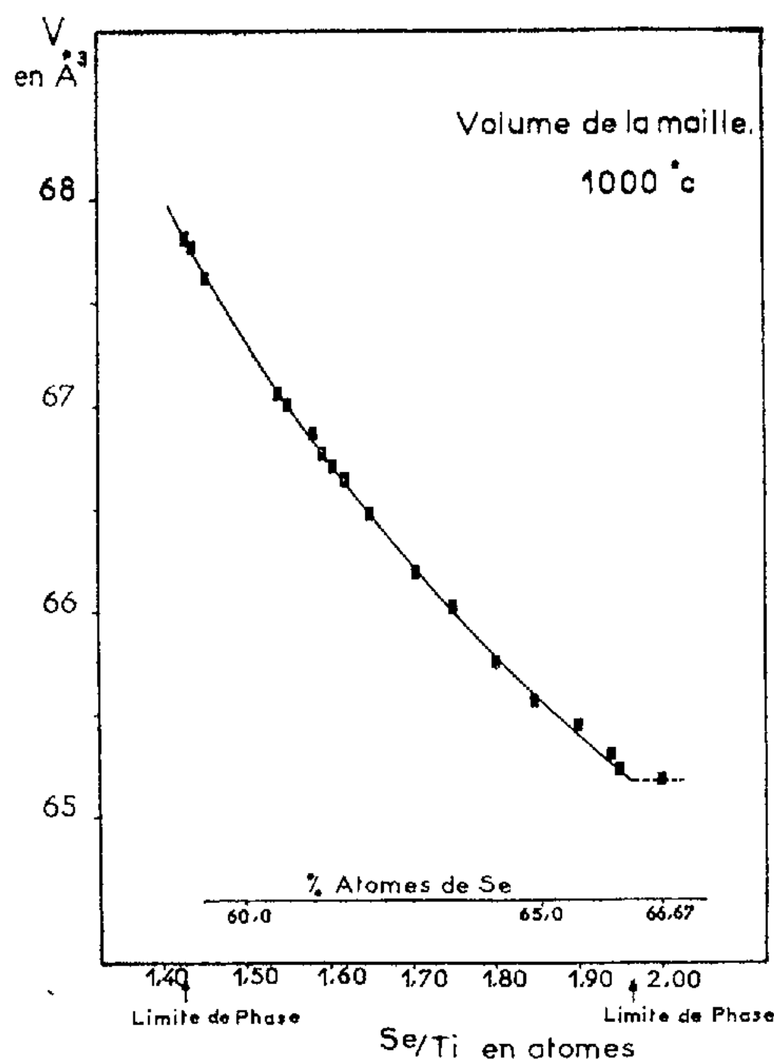


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations des paramètres *a* et *c* de la maille hexagonale caractéristique en fonction de la composition.

Fig. 2. — Variation du volume de la maille héxagonale caractéristique en fonction de la composition.

L'examen de ces courbes appelle plusieurs remarques. Du côté riche en sélénium, la discontinuité observée pour l'abscisse Se/Ti = 1,96 définit la limite de phase; en effet, si un séléniure correspondant à un rapport Se/Ti supérieur à cette valeur est porté à 1 000°C, il se dissocie en sélénium vapeur et en séléniure correspondant au rapport Se/Ti = 1,96.

Du côté pauvre en sélénium, il n'est plus possible de se fonder sur des discontinuités dans les courbes de variations des paramètres pour déterminer la limite de phase; en effet, dès que le rapport Se/Ti devient inférieur à 1,42, l'observation attentive des diagrammes de diffraction obtenus par la méthode du monochromateur à lame de quartz courbée montre que certaines raies s'entourent d'une zone floue, rendant ainsi toute mesure des paramètres irréalisable avec la même précision. Dès la valeur 1,41 du rapport Se/Ti, cette zone diffuse se résout en deux ou plusieurs raies caractérisant une nouvelle phase de symétrie vraisemblablement inférieure : l'apparition de cette zone a été choisie comme critère déterminant la limite de la phase non stœchiométrique $TiSe_2$ du côté pauvre en sélénium.

Une telle évolution du diagramme est identique à celle observée à la limite pauvre en soufre de la phase non stœchiométrique Ti_2S_3 [6]; elle peut être en outre rapprochée des observations déjà faites concernant les systèmes fer-soufre [7], chrome-soufre [8], et chrome-sélénium [9].

Il faut enfin noter sur la courbe traduisant les variations du paramètre *c*, pour l'abscisse Se/Ti = 1,58, l'existence d'un minimum assez aigu auquel correspond un changement de pente sur la courbe du paramètre *a* (*fig.* 1). Le facteur responsable de l'apparition de ce point singulier n'est pas connu. Par contre, lorsque le rapport Se/Ti décroît, le volume de la maille élémentaire augmente de façon continue; cette augmentation, voisine de 4 %, est due essentiellement à la dilatation importante de l'axe *a* (*fig.* 2).

En conclusion, la phase non stœchiométrique $TiSe_2$ comprend tous les séléniures caractérisés par des rapports Se/Ti compris entre 1,96 et 1,42 si leur température de préparation est 1 000°C. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude du système titane-soufre [3] montre que l'étendue de la phase non stœchiométrique TiS_2 est beaucoup plus réduite, la limite pauvre en soufre se situant à S/Ti = 1,81. Par ailleurs, dans la zone de composition allant de S/Ti = 1,8 à S/Ti = 1,4, il existe une série de surstructures caractérisées par une multiplication de l'axe sénaire *c* alors que, dans le système titane-sélénium, la maille simple du type CdI_2 s'étend dans tout le domaine de composition que nous venons de décrire.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) H. Hahn et P. Ness, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959, p. 17.
(2) P. Ehrlich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 1.
(3) Y. Jeannin, *Ann. Chim.*, 13e série, 7, 1962.
(4) Communication privée de Grönvold et Langmyhr, 1959, rapportée par H. Hahn (1).
(5) Nelson et Riley, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 57, 1945, p. 160.
(6) Y. Jeannin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 246.
(7) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.
(8) F. Jellinek, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.
(9) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les oxytellurures des éléments du groupe des terres rares.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo**, MM. **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude d'une nouvelle série de composés de formule générale L_2O_2Te, dans laquelle L est un des éléments suivants des terres rares, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy. Tous ces composés ont même structure quadratique. Description de la préparation et des principales propriétés chimiques.

L'oxytellurure de cérium Ce_2O_2Te a été obtenu en 1958 [1] par action des vapeurs de tellure, entraînées dans un courant d'hydrogène sec, sur de l'oxyde CeO_2, maintenu à 1000°C. L'isolement de cet oxytellurure permettait d'envisager l'existence probable d'une série de composés L_2O_2Te (L, éléments des terres rares) analogues aux oxysulfures L_2O_2S [2] et aux oxyséléniures L_2O_2Se [3]. Ces deux dernières séries de composés possèdent une même structure hexagonale [4]. Au contraire, les oxytellurures ont des diagrammes de diffraction de rayons X correspondant à une structure différente, qui n'avait pu être établie lors de la première publication [1], mais dont nous venons de déterminer le système cristallin.

Cette Note sera consacrée à l'étude de sept nouveaux oxytellurures.

Préparation. — Nous préparons l'oxytellurure par action de la vapeur de tellure sur l'oxyde de terre rare. Dans le fond d'un tube de silice, long de 20 cm environ, nous introduisons successivement une importante quantité de tellure (2 à 3 g environ pour 300 mg d'oxyde) et une nacelle de graphite contenant un mélange d'oxyde et de tellure en excès. Nous scellons le tube sous vide et nous portons la partie du tube contenant la nacelle à 1000°C, de telle façon que les vapeurs de tellure en excès aillent se condenser à l'extrémité froide du tube. Il se forme simultanément de l'oxyde TeO_2 qui va se condenser sur les parois. La réaction est très lente et il faut généralement renouveler l'opération trois fois. Pour ce faire, quand tout le tellure est volatilisé, nous faisons glisser sans ouvrir le tube la nacelle jusqu'au condensat et nous chauffons la nacelle comme précédemment.

Le dosage des produits obtenus par cette méthode de préparation nous a permis de confirmer la formule L_2O_2Te déjà établie auparavant pour Ce_2O_2Te.

Il est possible également de préparer les oxytellurures par union du tellurure L_2Te_3 et de l'oxyde L_2O_3, pris en proportions voulues. Le mélange préalablement comprimé est chauffé à 1200°C dans un tube de silice scellé sous vide.

Nous avons ainsi obtenu les oxytellurures de huit éléments des terres rares du lanthane au dysprosium inclus. Ils possèdent tous le même type cristallin. Par contre l'erbium et l'yttrium donnent naissance, dans les mêmes conditions, à des oxytellurures possédant une structure cristalline

différente, que nous n'avons pas encore pu identifier. Nous n'avons pas étudié le dérivé de l'ytterbium.

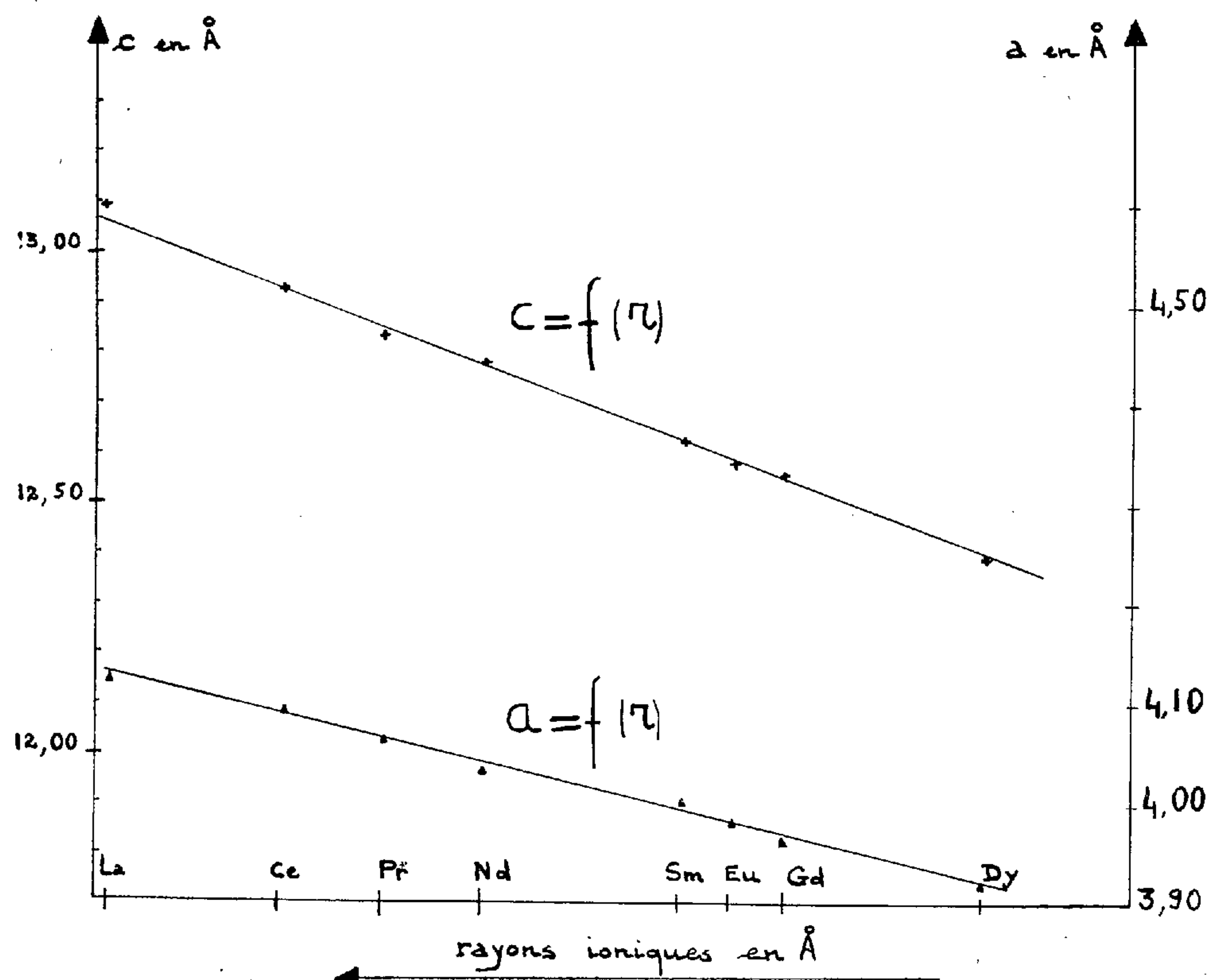
Les propriétés chimiques de l'oxytellurure de cérium ont déjà fait l'objet d'une étude complète [1]. Elles se caractérisent par une résistance remarquable à l'action des acides minéraux concentrés et à celle des lessives alcalines. Les mêmes essais ont été reproduits avec les autres oxytellurures,

TABLEAU I

	Couleur.	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.	Masse spécifique.	Densité expérimentale.
La	Vert sombre	4,12	13,10	3,179	6,54	6,36
Ce	Marron violacé	4,09	12,92	3,159	6,76	6,64
Pr	Vert clair	4,06	12,83	3,160	6,94	6,74
Nd	» foncé	4,03	12,77	3,168	7,18	–
Sm	» sombre	4,00	12,61	3,152	7,58	–
Eu	Marron	3,98	12,57	3,158	7,74	–
Gd	Bistre	3,96	12,54	3,166	8,00	–
Dy	Marron foncé	3,92	12,38	3,158	8,46	–

TABLEAU II

Variation des paramètres des oxytellurures en fonction du rayon de l'ion trivalent des terres rares.



qui se sont révélés plus réactifs : l'acide chlorhydrique concentré l'attaque lentement, l'acide nitrique rapidement, tandis que le tellure se rassemble dans le liquide. La lessive de soude ne les attaquent qu'à l'ébullition.

Nous avons constaté que les diagrammes de Debye et Scherrer des oxytellurures s'interprètent dans le système quadratique. Les paramètres de ces composés sont rassemblés dans le tableau I. Ils varient linéairement en fonction du rayon r de l'ion trivalent de la terre rare (tableau II). On remarque que le rapport c/a est sensiblement constant dans toute la série et égal à $3,16 \pm 0,01$, à l'exception de l'oxytellurure de lanthane pour lequel nous avons trouvé un rapport de 3,18. La masse spécifique est calculée en admettant que la maille élémentaire contient deux molécules L_2O_2Te. La densité, lorsqu'elle a été mesurée, est en accord avec la valeur théorique.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) L. Domange, J. Flahaut et A. Naderi Chirazi, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 150.

(2) J. Flahaut, Mlle M. Guittard et Mme M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 990.

(3) A. Benacerraf, Mlle M. Guitard, L. Domange et J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1920.

(4) Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 60.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions de l'indium et du gallium avec la tétrahydroxyquinone* [1]. Note [*] de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Louis Hackspill.

La tétrahydroxyquinone (THQ) donne avec les solutions de l'indium et du gallium des réactions caractéristiques d'intérêt analytique. L'étude spectrophotométrique montre la formation d'un complexe de coordination : In (III) ou Ga (III) et THQ dans le rapport 2/3.

On sait que les orthodiphénols ainsi que de nombreux colorants polyhydroxylés possédant 2OH en position ortho, se combinent aux sels métalliques pour donner des complexes de coordination entre le métal et les restes phénoliques.

Dans le cas des solutions de l'indium et du gallium, ont été remarqués [2] en présence d'orthodiphénols, des changements de coloration au voisinage de la neutralité dus à la formation d'acides phénolindiques et phénolgalliques dans lesquels un atome d'indium ou de gallium se combine à 3 mol. d'orthodiphénol.

Parmi les combinaisons simples, la tétrahydroxyquinone, qui possède deux groupes orthodiphénoliques, donne avec les solutions d'indium et de gallium des réactions très caractéristiques.

Ainsi on a remarqué qu'au voisinage de pH 4 à 5, les solutions de sels d'indium et de gallium additionnées d'une solution aqueuse ou alcoolique de tétrahydroxyquinone donnent dans le cas des solutions de concentration supérieure à 10^{-2} M, un précipité rouge violacé tandis que, pour les solutions plus diluées (jusqu'à 10^{-5} M) apparaît une coloration rouge violet. De toutes façons, les solutions ainsi obtenues apparemment limpides, floculent au bout d'un temps plus ou moins prolongé.

Les solutions formées peuvent être précipitées par une solution d'acétate de sodium ainsi que par différentes bases comme l'ammoniac, la pyridine, la pipéridine, la quinoléine, la phénanthroline ferreuse, des alcaloïdes, etc.

La réaction a paru se produire avec la netteté la plus satisfaisante lorsque la solution était additionnée d'un excès d'acide borique. On a donc intérêt à utiliser une solution de tétrahydroxyquinone dans l'acide borique saturé (5 %). Dans ce cas la teinte jaune des solutions boriques de la tétrahydroxyquinone vire au rouge en présence d'indium ou de gallium et la sensibilité de la réaction correspond à une réaction nettement positive pour les solutions de concentration 10^{-5} M. Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant sur papier une goutte de la solution de tétrahydroxyquinone 0,04 % dans l'acide borique (5 %), une goutte de la solution d'indium ou de gallium et une goutte d'une solution saturée d'acétate de sodium. La réaction semble présenter un intérêt analytique

certain. L'aluminium ne donne dans ces conditions qu'une coloration vert très pâle, la sensibilité de cette réaction étant d'ailleurs bien moindre.

Étude spectrophotométrique. — Le spectre d'absorption des solutions de tétrahydroxyquinone est caractérisé par un maximum dans l'ultraviolet

La figure 1 présente les courbes $D = f(\lambda)$ d'une solution de In (III) de concentration $0{,}2.10^{-3}$ M (courbe 1), d'une solution de tétrahydroxyquinone $0{,}2.10^{-3}$ M (courbe 2) et d'une solution $0{,}2.10^{-3}$ M en In (III) et $0{,}2.10^{-3}$ M en tétrahydroxyquinone (courbe 3).

situé à 3100 Å, tandis que les spectres des solutions d'indium et de gallium additionnées d'une solution de tétrahydroxyquinone présentent deux maximums situés à 2 580 et à 3 650 Å.

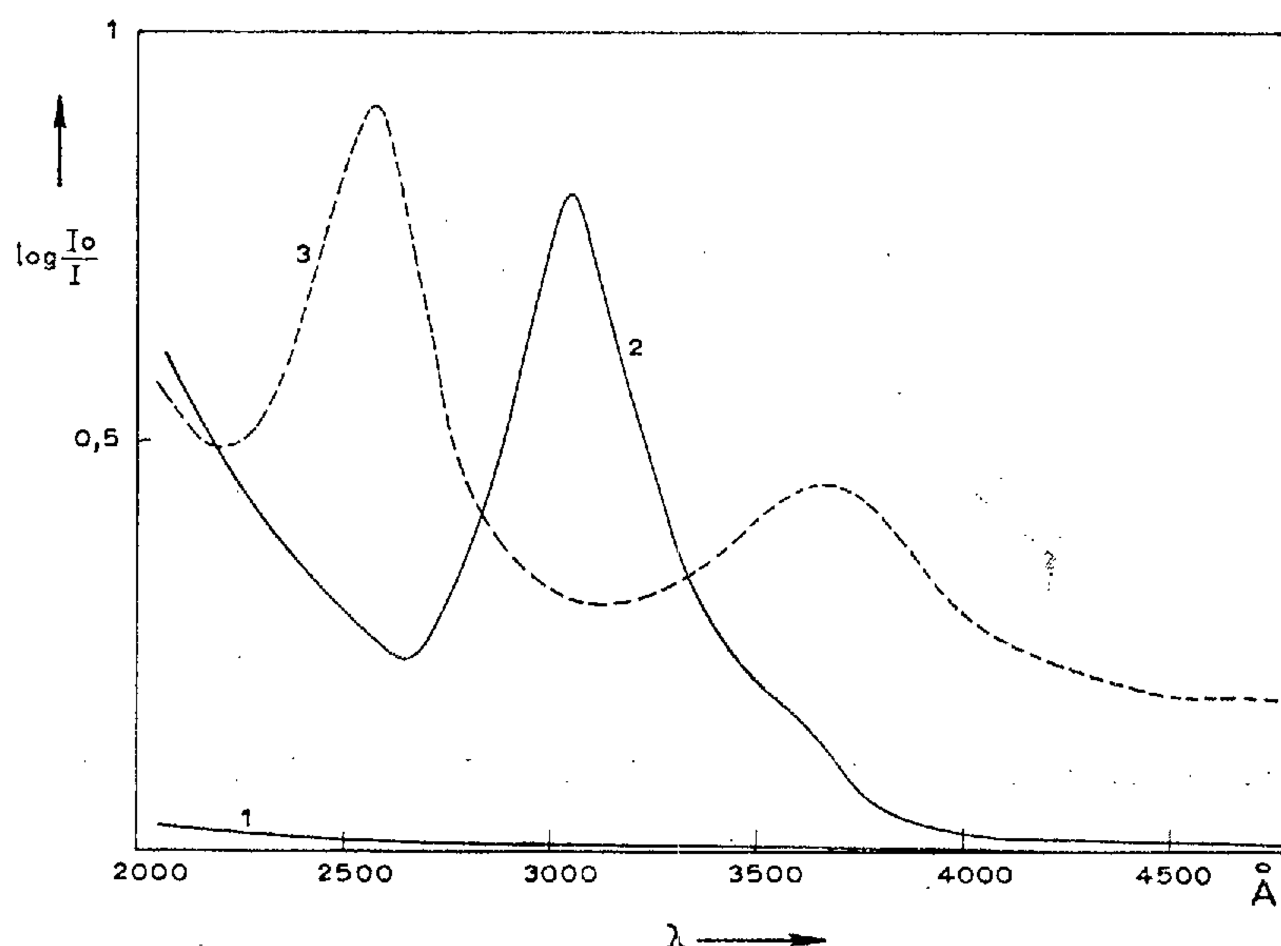


Fig. 1. — Courbes $D = f(\lambda)$ de solutions In (III), THQ et In (III)-THQ.

L'étude spectrophotométrique de la réaction entre la tétrahydroxyquinone et le In (III) et Ga (III) a été faite d'après la méthode des variations continues ([3]) ainsi que de la méthode du rapport molaire ([4]).

La solubilité limitée de la tétrahydroxyquinone dans l'eau (environ 0,04 % à 15°C) ne permet pas l'étude des mélanges équimoléculaires de concentration supérieure à 2.10^{-3} M à une température voisine à 15°C.

Le fait, d'autre part, que les solutions de In (III) et Ga (III) de concentration supérieure à $0{,}5.10^{-3}$ M précipitent par la tétrahydroxyquinone, nous a obligés dans le cas de ces solutions à ajouter un excès de glucose qui empêche la précipitation.

Nous avons ainsi étudié les courbes $D = f(x)$ concernant les mélanges provenant de solutions équimoléculaires de tétrahydroxyquinone et In (III) ou Ga (III) de concentrations de 10^{-5} à 10^{-3} M. Chaque mélange était composé de x ml de la solution de In (III) ou Ga (III) et de $(1 - x)$ ml de la solution de la tétrahydroxyquinone. La densité optique de chaque

mélange a été mesurée pour plusieurs longueurs d'onde, comprises entre 2 500 et 4 000 Å.

Cette étude a montré que toutes les courbes $D = f(x)$ présentent un seul maximum dont la valeur x_m est indépendante de la concentration des solutions ainsi que de la longueur d'onde, et qui est égale à $x_m = 0{,}4$. On doit même admettre d'après cette valeur la formation d'un seul complexe entre l'indium ou le gallium et la tétrahydroxyquinone dans le rapport 2/3.

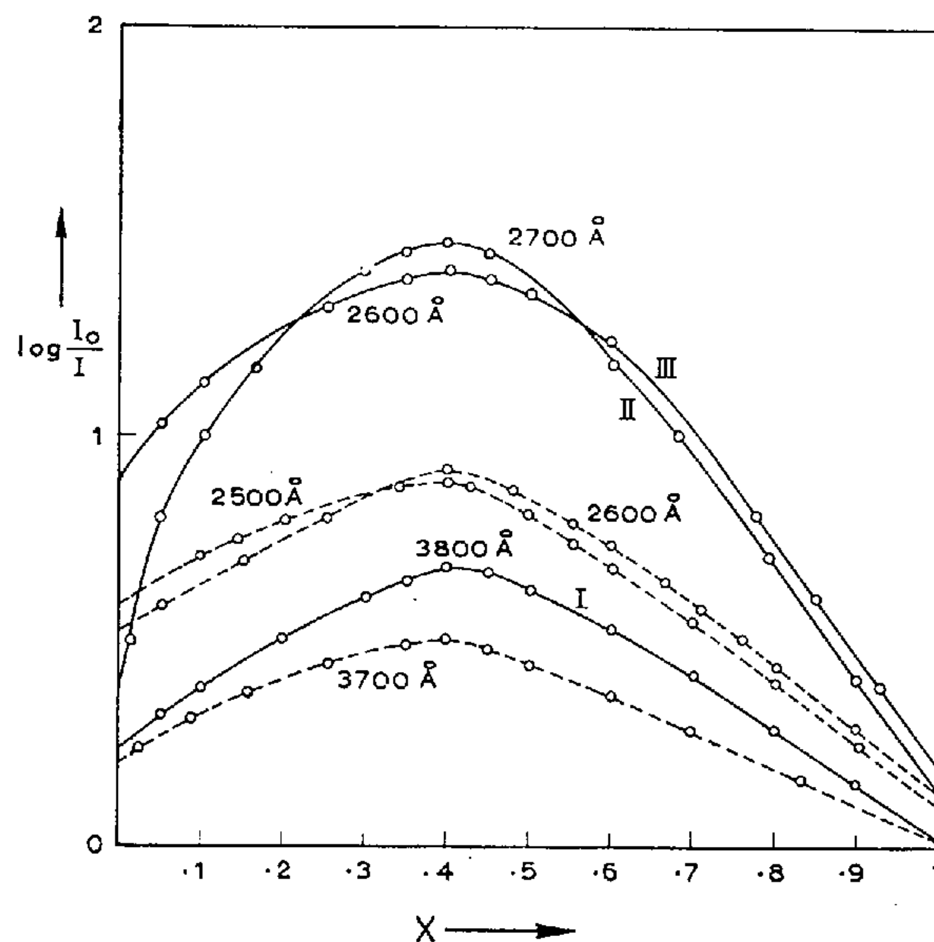


Fig. 2. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en In (III) ou Ga (III) et THQ.

La figure 2 représente une série de courbes $D = f(x)$. Les courbes à trait plein correspondent à des solutions de gallium de concentration $0{,}5.10^{-3}$ M (I) et 10^{-3} M (II, III) et pour des longueurs d'onde respectivement de 3 800, 2 700 et 2 600 Å, tandis que les courbes en pointillés correspondent à des solutions d'indium de concentration $0{,}5.10^{-3}$ M et pour des longueurs d'onde de 3 700, 2 600 et 2 500 Å. Dans tous les cas l'épaisseur de la cuve est de 0,5 cm.

Nous avons obtenu des résultats analogues par l'étude spectrophotométrique d'après la méthode du rapport molaire. Les courbes $D = f$ (THQ)/In (III) et $D = f$ (THQ)/Ga (III) montrent aussi la formation d'un seul complexe entre l'indium ou le gallium d'une part, et la tétrahydroxyquinone d'autre part sous le rapport 2/3.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) Travail subventionné par la Fondation Royale de la Recherche Scientifique.

(2) P. Bevillard, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1509.

(3) P. Job, *Ann. Chim.*, 9-10, 1928, p. 113.

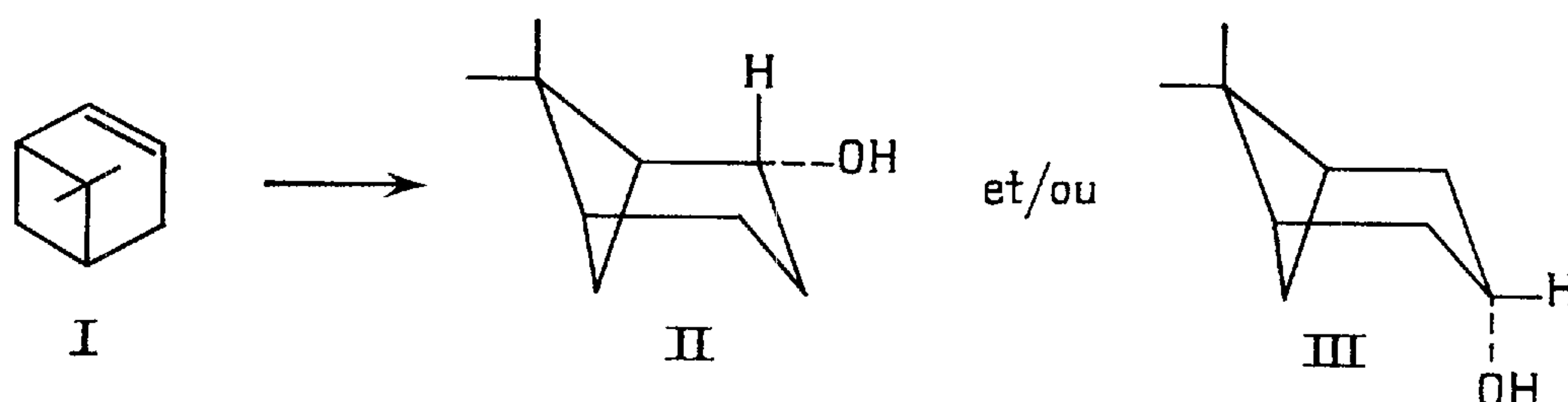
(4) J. Joe et A. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, p. 111.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Athènes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du diborane avec l'apopinène.* Note (*) de Mme **Yvonne Chrétien-Bessière**, présentée par M. Marcel Delépine.

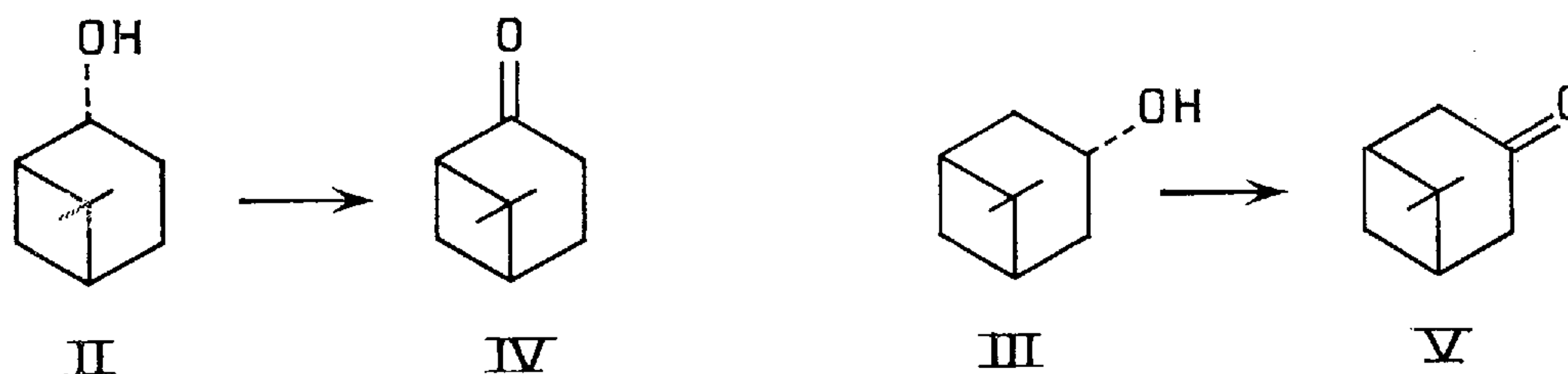
L'apopinène conduit de façon stéréospécifique au trans-isonopinol.

Le diborane ([1]) réagit sur la double liaison secondaire-secondaire de l'apopinène, C_9H_{14} (I) (utilisé ici sous la forme racémique) ([2]). On isole, après oxydation de l'alcoylborane selon la méthode habituelle, un alcool ou un mélange des alcools (II) et (III), $C_9H_{16}O$; rendement 60 % en produit distillé.



La stéréochimie de ces alcools est fixée d'après la règle de cis-addition du diborane du côté le moins encombré de la double liaison.

Nous effectuons l'oxydation chromique : *a.* soit en solution éthérée avec le bichromate de sodium et l'acide sulfurique ([4]); *b.* soit avec le complexe anhydride chromique-pyridine. Nous obtenons un produit cétonique avec un rendement de 80-85 %. Il est pur à 95 % environ d'après la chromatographie en phase vapeur sur colonne de silicone à 178° ou colonne de polyéthylèneglycol à 175° : l'isonopinone ou bicyclo-(3.1.1) diméthyl-6.6 heptanone-3, $C_9H_{14}O$, (V) est éluée avant la nopinone (IV) (comparaison avec un échantillon obtenu par ozonolyse de β-pinène). L'impureté a le même temps d'élution que la nopinone.



L'alcool obtenu est donc (III) : trans-isonopinol où l'hydroxyle est en position trans par rapport au point gem-diméthylé, $É_{13}$ 103°.

Dinitro-3.5 benzoate, F 121°. Analyse : $C_{16}H_{18}O_6N_2$, calculé %, C 57,48; H 5,43; N 8,38; trouvé %, C 57,67; H 5,50; N 8,34.

Isonopinone (V), $É_{10}$ 85°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 162°. Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$, calculé %, C 56,59; H 5,70; N 17,60; trouvé %, C 56,75; H 5,80; N 17,72.

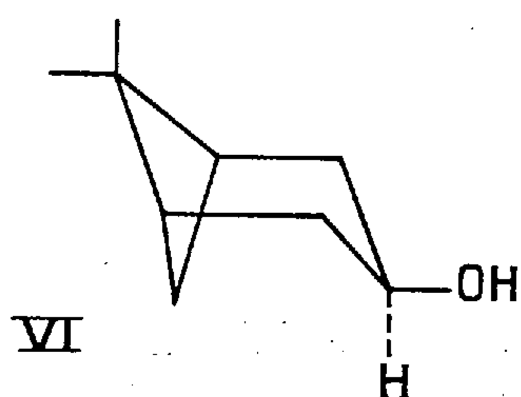
Spectre infrarouge : ν (cm^{-1}) 1 715.

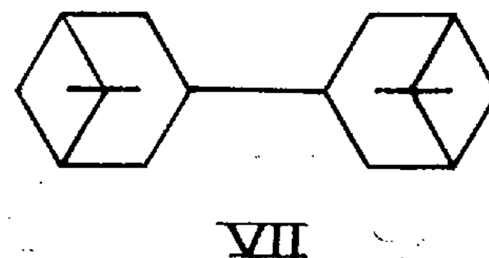
Spectre ultraviolet (alcool) : max 280 mμ (ε 47); le pic est accompagné de part et d'autre d'une légère structure fine.

La formation d'un dérivé difurfurylidénique jaune confirme la présence de 2 CH_2 en α et α' du carbonyle de la cétone obtenue. F 124°. Analyse : $C_{19}H_{18}O_3$, calculé %, C 77,53; H 6,16; trouvé %, C 77,38; H 6,22.

Spectre ultraviolet : max 254 mμ (ε 16 730); 379 mμ (ε 31 930); inflexion à 263 mμ (ε 15 200).

La réduction de (V) par l'hydrure de lithium et d'aluminium ou par le diborane conduit à un mélange riche en l'isomère (VI) (80 % environ) où l'hydroxyle est équatorial et en position cis par rapport au pont gem-diméthylé (dinitro-3.5 benzoate, F 109°). La chromatographie en phase gazeuse sur colonne de polyéthylèneglycol à 180° montre que l'alcool (VI) est bien élué plus lentement que (III), où l'hydroxyle est axial.





Les structures de (III), (V) et (VI) sont conformes aux résultats obtenus par la résonance magnétique nucléaire.

Signalons que dans les queues de distillation de (III), on isole un produit cristallisé : c'est un carbure saturé $(C_9H_{15})_n$ auquel nous attribuons la formule de diapopinane (VII).

F 135° (recristallisé dans l'alcool).

Analyse : $C_{18}H_{30}$, calculé %, C 87,73; H 12,27; trouvé %, C 87,58; H 12,01.

Nous avons déjà rencontré de façon secondaire des produits de doublement dans les réactions avec le diborane (5). Le doublement systématique des oléfines en leurs dimères saturés s'effectue normalement (6) par traitement de l'alcoylborane avec une solution alcaline de nitrate d'argent.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) H. C. Brown et B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1136.

(2) H. E. Eschinazi et H. Pines, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1369.

(3) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 247; *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.

(4) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

(5) R. Dulou et Y. Chrétien-Bessière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1362.

(6) H. C. Brown et C. H. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1002.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des Carbodiimides. Leur application à la préparation des esters.* Note (*) de MM. **André Buzas**, **Christian Egnell** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les propriétés déshydratantes spécifiques des carbodiimides, en milieu acide, permettent de réaliser de nombreuses réactions d'estérification, dans des conditions opératoires très douces.

Ayant précédemment étudié les conditions opératoires les plus favorables à la réaction d'amidification des acides par les amines ([1]), en présence de dicyclohexylcarbodiimide : $C_6H_{11}—N=C=N—C_6H_{11}$, nous avons examiné, de façon analogue, la réaction d'estérification.

Les quelques travaux publiés jusqu'ici à notre connaissance, sur ce sujet, ont été limités à de rares cas particuliers et orientés, le plus souvent, vers des fins analytiques sans souci de rendement ([2]).

Nous avons entrepris un premier examen d'ensemble, en vue de fixer les limites d'application de la réaction et les conditions opératoires paraissant les plus favorables à la préparation des esters.

Le mécanisme probable de la réaction peut être schématisé de la façon suivante :

R—N=C=N—R (I) $\xrightarrow[+\,R'COO^{\ominus}]{+\,H^{\oplus}}$ (R—N=C(—O—CO—R')—NH—R) (II)

(II) + $H^{\oplus}$ → $(R—\overset{\oplus}{N}H=C(—O—CO—R')—NH—R)$ + :Ö—R″ (—H) → R—NH—CO—NH—R (IV) + R′—CO—O—R″ + $H^{\oplus}$

(II) → R—N(—CO—R′)—CO—NH—R (III)

Le carbodiimide (I) fixe une molécule d'acide carboxylique en donnant un composé intermédiaire très réactif (II). Celui-ci peut, soit s'isomériser en acylurée (III), réaction parasite ici, soit par catalyse acide, provoquer l'attaque nucléophile de l'alcool, aboutissant ainsi à l'ester cherché et donnant en même temps l'urée disubstituée (IV).

Des quantités équimoléculaires d'acide, d'alcool et de carbodiimide sont, en principe, nécessaires. L'urée disubstituée (IV) permet, en première approximation, de suivre l'évolution de la réaction, donnant naissance simultanément à l'ester.

Par pesée de l'urée disubstituée, facile à séparer, et sans isoler l'ester, nous avons d'abord déterminé les meilleures conditions opératoires, du point de vue température et durée de réaction.

Influence de la température. — Comme pour la réaction d'amidification, une température inférieure à 20° est préférable (tableau A), la réaction parasite conduisant à l'acylurée (III) étant favorisée par une élévation de température.

Durée de réaction. — La vitesse de la réaction globale conduisant à l'ester (tableau B) est plus faible que celle trouvée précédemment pour la formation de l'amide. A 0° il est en effet préférable ici d'attendre 24 h environ, tandis que l'amidification était pratiquement terminée en 4 h. Ceci ne doit pas surprendre, en raison de la similitude des deux réactions. L'attaque nucléophile par l'alcool ou par l'amine, qui constitue le dernier temps de ces deux réactions, et vraisemblablement le plus lent, devant être plus facile dans le cas des amines.

TABLEAU A.

Température (*) (°C).	Urée disubstituée (%).
— 10°	87
0	84
25	79
45	52
75	42,5

TABLEAU B.

Temps de réaction (**).	Urée disubstituée (%).
30 mn	33
1 h	43
2 »	51
3 »	56
6 »	64
24 »	84
8 jours	89

(*) Durée de réaction : 24 h.
(**) Température : 0°C.

Ces résultats ont été obtenus en mettant en présence des quantités équimoléculaires d'acide phénylacétique, d'alcool butylique normal et de dicyclohexylcarbodiimide, à la concentration de 0,1 mole, dans le tétrahydrofuranne.

Le solvant peut être choisi avec une certaine latitude. Cependant, pour l'isolement effectif de l'ester, un solvant non miscible à l'eau et facile à éliminer, tel que l'éther ordinaire, est à recommander.

En utilisant ce solvant, et en opérant à 0° avec un temps de contact de 24 h, nous avons étudié l'influence de la nature des réactifs mis en œuvre : acide et alcool et en isolant, cette fois, l'ester formé.

Les rendements, qui sont donnés en ester isolé, ne peuvent être comparés que d'une façon qualitative, compte tenu des conditions, plus ou moins favorables, de séparation de l'ester du milieu réactionnel. Ils permettent cependant de conclure que la réaction d'estérification, plus lente que celle d'amidification, est plus facilement influencée que cette dernière par la nature des réactifs de départ.

TABLEAU C.

Acide (*).	pK_A.	Ester (%).
Trichloracétique	0,7	70
3.5-dinitrobenzoïque	2,8	76
Monochloracétique	2,9	74
Benzoïque	4,2	17
Phénylacétique	4,3	76
Butyrique	4,8	40

TABLEAU D.

Alcool.	Ester (%).
Butylique normal (**)	70
» » (***)	74
Benzylique (**)	70
Butylique secondaire (**)	51
» » (***)	41
» » (****)	53
Cyclohexanol (**)	58
Butylique tertiaire (***)	10
» » (****)	0

(*) Utilisé en réaction avec l'alcool butylique normal.
(**) Acide trichloracétique.
(***) Acide monochloracétique.
(****) Acide phénylacétique.

Nature de l'acide. — Les rendements sont bons, sauf avec l'acide benzoïque, probablement par suite de sa tendance à conduire à l'acylurée, et avec les acides carboxyliques simples. Une augmentation de l'acidité favorise, par contre, l'attaque sur le carbonyle de la part de l'alcool, ce qui n'était pas nécessaire avec les amines.

Nature de l'alcool. — Les alcools primaires s'estérifient très bien, les alcools secondaires encore facilement, mais les alcools tertiaires réagissent très mal et ceci même avec des acides relativement forts.

INFLUENCE DE LA PYRIDINE. — Dans une dernière série d'essais, nous avons ajouté au mélange réactionnel 1 mole de pyridine, susceptible de modifier l'acidité du milieu sans pouvoir participer à une réaction d'amidification.

Il en résulte toujours une amélioration du rendement en ester. Cependant, celle-ci semble être négligeable si le mauvais rendement est imputable à la nature de l'acide. Par contre, le rendement en ester devient très bon avec les alcools, même tertiaires. Les conditions opératoires particulièrement douces rendent possible l'estérification d'un alcool tertiaire aussi fragile que l'hydroxy-4 méthyl-4 pentanone-2 (ou « diacétone alcool ») [3].

Nous avons obtenu, par exemple, avec un rendement de 35 %, l'ester de l'acide monochloracétique : $C_8H_{13}O_2Cl$ ($É_{20}$ 124-125°; n_D^{20} 1,4495).

(*) Séance du 16 juillet 1962.
(1) A. BUZAS, C. EGNELL et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 896.
(2) M. PESEZ et M. LEGRAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 453; L. PEYRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 613; E. SCHMIDT et R. SCHWEGG, *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 12169; N. K. KOCHETKOV, *Chim. and Ind.*, 1960, p. 1532.
(3) R. C. HUSTON et H. E. UNGNADE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2885.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'emploi du tertiobutylate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre comme agent d'isomérisation des carbures acétyléniques.* Note (*) de MM. **Charles Prévost** et **William Smadja**, transmise par M. Paul Pascal.

Dès 1888, Favorsky [1] montra que la potasse en solution alcoolique isomérisait les hydrocarbures acétyléniques vrais en leur correspondant méthylé.

En 1951, le travail fut repris dans le cas du pentyne-1 par T. L. Jacobs [2]. Il montra que cette migration de la triple liaison de la position 1 à la position 2 procédait par l'intermédiaire d'un stade allénique, et que dans certaines conditions : potasse alcoolique 3,75 N et 170°, il obtenait un mélange des trois carbures en équilibre.

Nous nous sommes demandé si en jouant sur les facteurs : temps, température, agent basique, nous ne pourrions faire progresser le système insaturé au delà de la position 2 vers l'intérieur de la chaîne carbonée.

Disons tout de suite qu'une solution de tertiobutylate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre, comme agent basique, nous a fourni un résultat positif.

En effet, en chauffant en ampoules scellées de l'heptyne-1 avec une solution de tertiobutylate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre à 200° pendant 7 h, nous avons obtenu un mélange de quatre hydrocarbures.

L'analyse par spectroscopie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse montre que nous sommes en présence de

(III) $C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CH_3$,

(IV) $C_3H_7{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3$,

(V) $C_3H_7{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$,

(VI) $C_2H_5{-}CH{=}C{=}CH{-}C_2H_5$.

Notons que

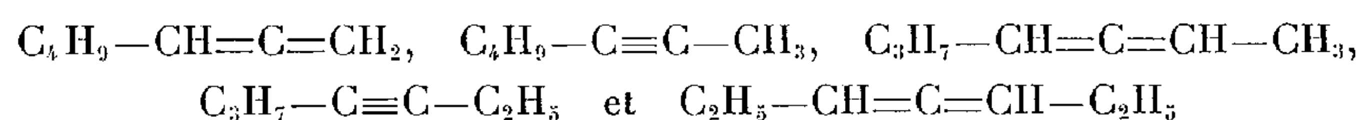
(I) $C_5H_{11}{-}C{\equiv}CH$

et

(II) $C_4H_9{-}CH{=}C{=}CH_2$,

respectivement produit de départ et premier stade d'une migration vers l'intérieur de la chaîne, ne sont présents dans le mélange qu'à l'état de traces.

Des expériences analogues, prenant comme produit de départ :



$C_4H_9{-}CH{=}C{=}CH_2$, $C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CH_3$, $C_3H_7{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3$,

$C_3H_7{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$ et $C_2H_5{-}CH{=}C{=}CH{-}C_2H_5$

ont conduit également à un mélange des quatre hydrocarbures indiqués ci-dessus, à savoir [(III), (IV), (V), (VI)].

Une étude systématique en fonction de la température et de la concentration de l'agent basique ayant comme point de départ chacun des six hydrocarbures possibles, est en cours.

Travaillant toujours sur l'heptyne-1, nous avons constaté :

— qu'à 200°C, avec une solution de tertiobutylate de sodium 0,47 N, on obtient un équilibre des quatre hydrocarbures [(III), (IV), (V), (VI)];

— qu'en faisant varier la température de chauffage de 115 à 250°C, le mélange évolue préférentiellement vers l'hydrocarbure $C_3H_7—C{\equiv}C—C_2H_5$.

Notons enfin que B. Wojtkowiak et R. Romanet, travaillant dans les mêmes conditions que T. L. Jacobs (potasse alcoolique, 175°) — et ceci pour des hydrocarbures à chaîne droite en C_8 — n'avaient pas observé de migration au delà de l'octyne-2.

(*) Séance du 16 juillet 1982.

(1) FAVORSKY, *J. prakt. Chem.*, (2), 37, 1888, p. 382.

(2) T. L. JACOBS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951.

(3) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Caen (Communication personnelle).

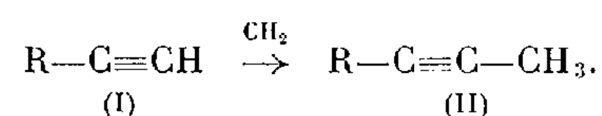
(*Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Insertion du carbène* CH_2 *sur la liaison* C—H *acétylénique vraie.* Note (*) de Mme LILIANE VO-QUANG, MM. PAUL CADIOT et ANTOINE WILLEMART, présentée par M. Henri Moureu.

Le méthylène peut s'insérer sur les liaisons C—H acétyléniques vraies pour former le dérivé méthyle correspondant. Avec les ène-ynes conjugués, la réaction est plus complexe du fait de la réactivité de la double liaison.

Si les carbènes d'origines variées s'additionnent facilement sur les éthyléniques [(1), (2)], leur réaction avec les acétyléniques paraît beaucoup moins aisée. Les carbènes formés à partir des diazoalcanes conduisent avec ces derniers à divers cyclopropènes (3), alors que les dihalocarbènes ont permis l'obtention de cyclopropénones (4) ou de sels de cyclopropénylium (3).

Nous avons examiné l'action, sur divers acétyléniques vrais (I), du méthylène préparé au moyen du couple zinc-cuivre sur l'iodure de méthylène, au reflux de l'éther pendant 6 à 8 jours (5). Nous avons constaté que la réaction principale revient à une insertion du méthylène sur la liaison C—H et fournit l'acétylénique méthylé (II) :



$$\underset{(I)}{R—C\equiv CH} \xrightarrow{CH_2} \underset{(II)}{R—C\equiv C—CH_3}.$$

De tels types d'insertion ont été récemment décrits [(6), (7)], mais dans d'autres séries.

Le tableau ci-dessous groupe nos premiers résultats :

Acétyléniques vrais (I). R.	Acétyléniques substitués (II). Rdt (%).
C_6H_5—	29
p-$CH_3.C_6H_4$—	35
n-C_3H_7—	9
n-C_4H_9—	2

La caractérisation des constituants des mélanges réactionnels a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse (sur colonne à remplissage de silicones ou de succinate de diethyléneglycol sur célite) en prenant comme termes de référence les mêmes composés préparés par des synthèses univoques. Les pourcentages correspondants ont été estimés, en première approximation, par intégration des surfaces des pics observés.

Ces résultats ont été confirmés par l'examen (spectrographie moléculaire et microanalyse) des différentes fractions séparées par soutirage.

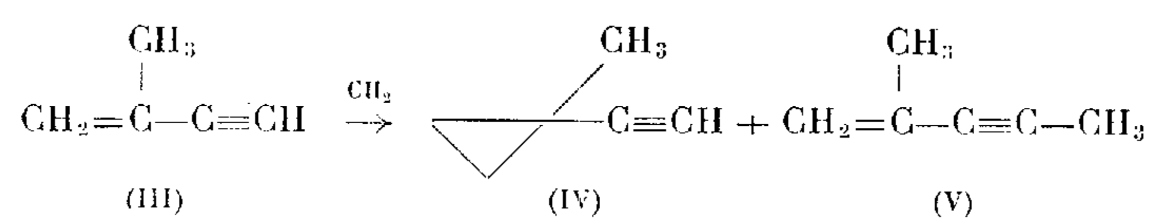
De plus, nous avons constaté dans le spectre infrarouge des mélanges bruts l'apparition de bandes alléniques peu intenses vers 1 950 cm^{-1}. Les produits correspondants n'ont pas été isolés jusqu'à présent.

L'action du méthylène précédent sur les ène-ynes conjugués s'est révélée beaucoup plus complexe.

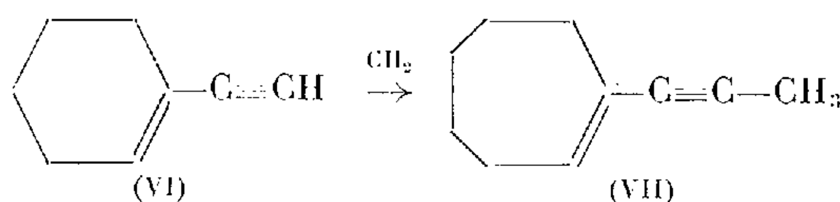
A partir du méthylbutène-yne (III), nous avons pu isoler deux composés principaux :

— l'éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane (IV) (Rdt 10 %), résultant de l'addition attendue du méthylène sur la double liaison ([8]);

— le méthyl-2 pentène-1 yne-3 (V) (Rdt 4,5 %), formé par insertion sur la liaison C—H acétylénique :



A partir de l'éthynylcyclohexène (VI), nous n'avons obtenu qu'un seul produit auquel nous attribuons la structure du propynyl-1 cycloheptène-1 (VII) (Rdt 22 %) :



Les formules précédentes ont été établies après détermination de la composition centésimale des différents produits et l'examen de leurs spectres infrarouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire. Les valeurs observées sont groupées dans le tableau suivant :

Spectres.	Éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane (IV).	Méthyl-2 pentène-1 yne-3 (V).	Propynyl-1 cycloheptène-1 (VII).
Ultraviolet λ (mμ) [$\varepsilon . 10^{-3}$]	–	221 [10,6]	220 [13,7]
	–	228 [10,7]	227 [13,7]
Infrarouge ν (cm^{-1})	≡CH 3300	C≡C 2200	C≡C 2200
	C≡C 2100	C=C 1600 conjugué	C=C 1620 conjugué
	CH_2 1080 cyclopropane	=CH_2 1800	–
		=CH_2 890	–
Résonance protonique ([d]) δ (.10^{-6}) (nombre de protons)	≡CH 1,63 [1]	≡C—CH_3 1,88 [3]	CH_3 1,88 [3]
	CH_3 1,25 [3]	=C—CH_3 1,79 [3] ([b])	=CH— 5,9 [1]
	CH_2 ([a]) 0,85 [2]	=CH_2 5,06 [2]	CH_2 ([c]) 2,05 [5]
	CH_2 ([a]) 0,53 [2]		CH_2 ([c]) 1,60 [5]

([a]) Deux triplets correspondant aux protons situés de part et d'autre du cycle.
([b]) Triplet J (Hz) : 1,3.
([c]) Structure complexe.
([d]) Spectres enregistrés : à 60 Mc, solution : CCl_4, et référence interne : tétraméthylsilane. Mme Simonnin les a interprétés.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) I. L. Knouniants, N. P. Gambarian et E. M. Rokhlin, *Usp. Khim.*, 27, nº 12, 1958, p. 1361.

(2) J. Leitich, *Oster. Chem. Ztg.*, 61, 1960, p. 164.

(3) I. A. D. Yakonov, M. I. Komendantov et I. Gokhmanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 1749; W. von E. Doering, *Tetrahedron*, 10, 1960, p. 65; R. Breslow et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5318; 81, 1959, p. 247; 83, 1961, p. 2367, 2375; *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 415.

(4) R. Breslow et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2644, 4427; D. N. Kursanov, M. E. Volpin et Yu. D. Koreshkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 2877.

(5) E. Parham et M. D. Bhavsar, *Org. synt.*, 41, p. 72.

(6) W. von E. Doering, *Tetrahedron*, 6, 1959, p. 24.

(7) H. M. Frey et G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6373.

(8) L. Vo-Quang et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3827.

(Laboratoire de Chimie organique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses de flavones par condensation thermique d'esters β-cétoniques et de monophénols.* Note (*) de M. **André Vialard-Goudou**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La condensation thermique du diméthoxy-3.5 phénol conduit avec le benzoylacétate d'éthyle à la diméthoxy-5.7 flavone et avec le triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle à la pentaméthoxy-5.7.3'.4'.5' flavone. Dans les mêmes conditions le diméthyl-3.5 phénol ne réagit pas.

De nombreuses flavones ont été obtenues ces dernières années par condensation thermique d'un polyphénol avec un ester β-cétonique suivant la méthode préconisée par C. Mentzer et D. Pillon ([1]). Jusqu'ici cette condensation n'a été que très rarement appliquée aux dérivés aromatiques monohydroxylés. Si les monophénols de la série naphtalénique se laissent transformer aisément en naphtopyrones ([2]), ceux qui dérivent du benzène ne réagissent que fort difficilement. Il est vrai que R. Téoule ([3]) a préparé avec de bons rendements la diméthoxy-5.7 méthyl-8 flavone, en partant du diméthoxy-2.4 hydroxy-6 toluène, et la diméthoxy-5-7 méthyl-6 flavone, en partant du diméthoxy-2.6 hydroxy-4 toluène. Récemment M. Jouanne et C. Mentzer ([4]) ont également réussi la condensation entre le benzoylacétate d'éthyle et l'antiarol (triméthoxy-3.4.5 phénol). Enfin, T. S. Wheeler et coll. ([5]) ont décrit la synthèse de la diméthoxy-6.8 flavone, en partant du diméthoxy-2.4 phénol. Il est vrai que dans ce dernier cas le rendement était de 4 % seulement.

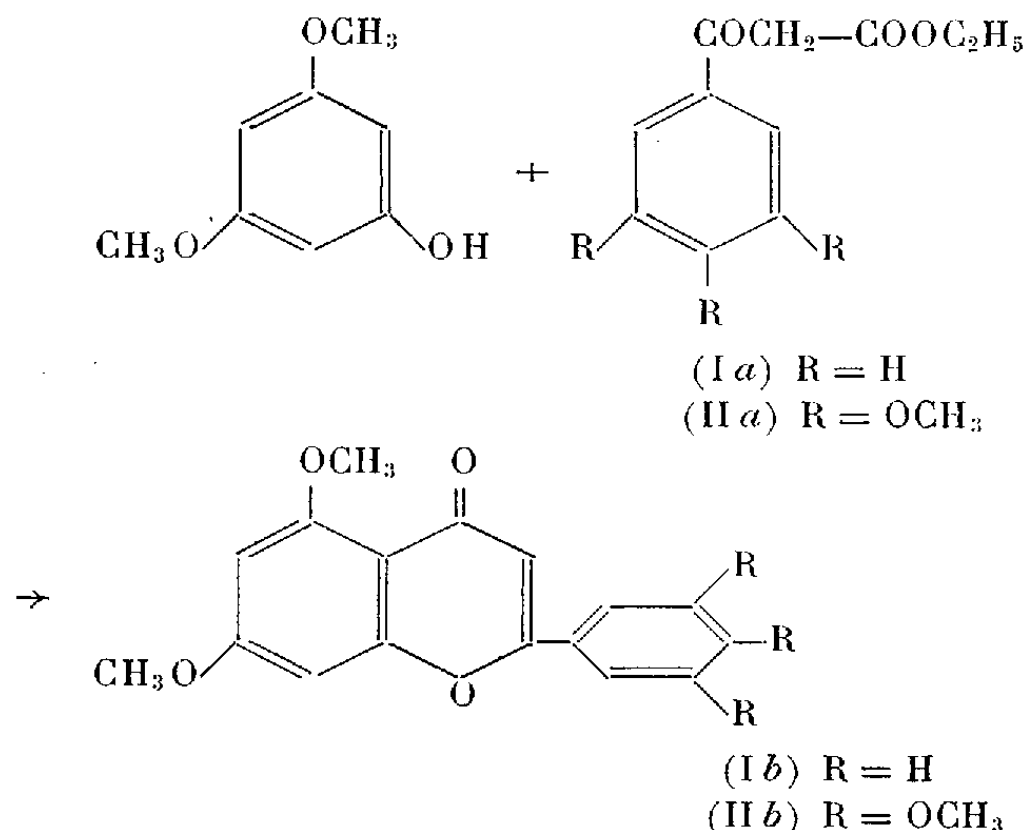
Nous venons maintenant de montrer qu'en greffant des groupements méthoxylés sur le noyau benzénique de l'ester β-cétonique, les résultats de la condensation peuvent être très sensiblement améliorés. C'est ainsi qu'en chauffant le diméthoxy-3.5 hydroxy-1 benzène (qui paraît être le monophénol le plus indiqué pour de tels essais) avec le benzoylacétate d'éthyle, la diméthoxy-5.7 flavone (I*b*) se forme avec un rendement de 18 %.

Avec le triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle, par contre, nous avons pu préparer la pentaméthoxy-5.7.3'.4'5' flavone (II*b*) avec 36 % de rendement.

Ces faits sont en contracdition avec la règle énoncée par D. Pillon ([7]) (à propos de la condensation des ployphénols) sur la décroissance des rendements avec l'augmentation du nombre des substituants dans l'ester β-cétonique; cela n'est pas très étonnant, vu que les monophénols se comportent d'une façon anormale et que pour le moment il est très difficile de mettre en évidence des relations simples entre la structure et la réactivité dans cette série.

Pour terminer, nous avons essayé de remplacer les méthoxyles dans ces mêmes positions 3 et 5 par des méthyles, dont l'action favorable sur la condensation de von Pechmann est bien connue ([6]). Toutes les tentatives

de condensation des diméthyl-3.5 et 3.4 phénols avec (I*a*) ou (II*a*) ont conduit à des échecs.



En conclusion, il est possible d'affirmer que, dans la condensation thermique suivant C. Mentzer et D. Pillon [1], la présence de deux groupements méthoxylés en position 3 et 5 sur la molécule phénolique compense plus ou moins totalement l'absence d'un deuxième OH libre et permet la formation des flavones.

Contrairement à ce qui se passe dans la synthèse des coumarines selon von Pechmann, le remplacement des groupements méthoxylés par des méthyles supprime la réactivité du seul OH phénolique, et l'on se trouve ramené au cas d'un monophénol sans substituants nucléaires.

Enfin, la présence de trois groupements méthoxylés en 3, 4, 5 sur le benzoylacétate d'éthyle semble favoriser sa condensation avec les monophénols.

Partie expérimentale. — *Technique générale de la condensation thermique*, — Les condensations thermiques ont été effectuées à température peu élevée (environ 154°) et sous vide de 15 à 18 mm de mercure. Les quantités de réactifs mis en œuvre sont de 1/100 à 2/100 de mole avec un rapport phénol/ester β-cétonique voisin de 1,5.

Diméthoxy-5.7 flavone (I *b*), $C_{17}H_{14}O_4$. — Après condensation, l'ester β-cétonique en excès est entraîné par la vapeur d'eau. Le résidu est lavé plusieurs fois à la soude à 5 % et à l'eau. La fraction insoluble dans la soude est dissoute dans l'éthanol, purifiée par passage sur alumine neutre et recristallisée dans l'éthanol dilué.

Propriétés : Solide blanc jaunâtre, F 146°, non abaissé par mélange avec la diméthylchrysine obtenue par méthylation complète de la chrysine. Soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, l'éther, l'éthanol et le méthanol. La réduction au magnésium additionné d'acide chlorhydrique en solution alcoolique aboutit à une coloration orange due à la formation d'une cyanidine.

Spectre ultraviolet : maximum, 263-305 mμ; minimum, 230-280 mμ.

Analyse : Calculé %, C 72,33; H 5,0; trouvé %, C 72,39; H 5,16.

Pentaméthoxy-5.7.3'.4'.5' flavone (II *b*), $C_{20}H_{20}O_7$. — L'élimination de l'excès d'ester β-cétonique et du phénol se fait par lavage à l'éther, à la soude à 5 % et à l'eau. Le résidu est dissout dans l'éthanol, purifié par passage sur alumine neutre. Après évaporation, le résidu est sublimé sous 14 mm de mercure puis recristallisé dans le méthanol.

Propriétés : Solide blanc en aiguilles : F 194°.
Spectre ultraviolet : maximum, 268-325 mμ; minimum, 255-276 mμ.
Réaction à la cyanidine : positive (rouge orangé) également.
Analyse : Calculé %, C 64,51; H 5,41; trouvé %, C 64,26; H 5,59 ([8]).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

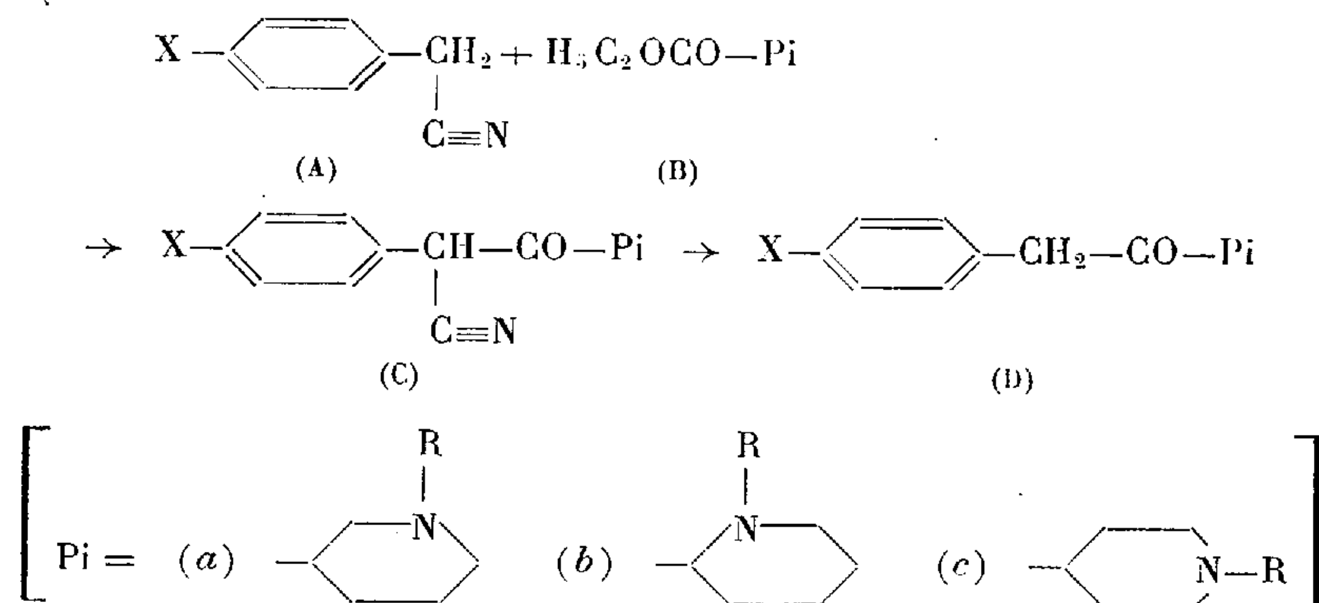
([1]) C. MENTZER et D. PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.
([2]) D. PILLON et J. MASSICOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 26-29.
([3]) R. TÉOULE, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1960.
([4]) M. JOUANNE et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 727.
([5]) J. E. GOWAN, S. P. MAGGIOLLA RIOGH, G. J. MACMAHON, S. O. CLEIRIGH, E. H. PHILBIN et T. S. WHEELER, *Tétrahedron*, 2, 1958, p. 116.
([6]) H. VON PECHMANN et C. DUISBERG, *Berichte*, 16, 1883, p. 2127.
([7]) D. PILLON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 324.
([8]) Mlles Jarreau et Piatek ont effectué les analyses élémentaires et les spectres.

(*Laboratoire de Pharmacie galénique de l'École de Médecine et de Pharmacie de Tours*
et *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des arylacétonitriles et des esters d'acides pipéridine carboxyliques-benzylpipéridines cétones.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson** et **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les dérivés sodés des arylacétonitriles, condensés avec les esters des acides pipéridine carboxyliques conduisent aux α-aryl β-oxo β-pipéridyl propionitriles, dont l'hydrolyse permet la préparation des benzylpipéridylcétones. La benzyl-(N-méthylpipéridyl-3) cétone et la benzyl-(N-méthylpipéridyl-4) cétone réagissent avec les organomagnésiens sous forme énolique.

Dans le but d'obtenir des substances douées d'activités pharmacodynamiques, nous avons étudié la préparation des benzylpipéridylcétones. La synthèse de ces substances a été réalisée en deux temps : 1° la condensation du dérivé sodé d'un arylacétonitrile (A) et de l'ester éthylique d'un acide pipéridine carboxylique N-substitué (B) conduit à un β cétonitrile (C); 2° l'hydrolyse de ce β-cétonitrile donne, par décarboxylation de l'acide β-cétonique intermédiairement formé, une benzylpipéridylcétone (D). Cette technique est comparable à celle utilisée pour la synthèse de la benzylméthylcétone à partir du cyanure de benzyle et de l'acétate d'éthyle (1).



La condensation des arylacétonitriles et des esters pipéridine carboxyliques N-substitués peut être réalisée dans l'éthanol absolu en présence d'une molécule d'éthylate de sodium. Cependant, les rendements en β-cétonitriles (C) sont sensiblement plus élevés si l'on procède d'abord à la sodation des nitriles (A) dans un solvant neutre (benzène, toluène, xylène), par l'amidure de sodium et qu'on fasse agir ensuite, dans le même milieu, à 80°, les esters d'acides pipéridine carboxyliques : en général, au cours de ce chauffage, le sel de sodium des β-cétonitriles (C) précipite. Les cétonitriles sont isolés par dissolution des sels dans l'eau et acidification par l'acide acétique. Nous avons ainsi obtenu, par condensation du phénylacétonitrile avec le méthyl-1 nipécotate d'éthyle, l'α-phényl β-oxo β-(N-méthylpipéridyl-3) propionitrile (I) [C, X = H, Pi = (*a*), R = —CH_3],

F 255°, ($C_{15}H_{18}N_2O$ calculé %, C 74,35; H 7,49; N 11,56; trouvé %, C 73,81; H 7,77; N 11,66), en solution dans l'alcool, le spectre ultraviolet de cette substance présente deux maximums : $\lambda = 250$ mμ; $\varepsilon . 10^{-3} = 9,6$; $\lambda = 300$ mμ; $\varepsilon . 10^{-3} = 19,3$. De même, la condensation du phénylacétonitrile avec le N-butylnipécotate d'éthyle conduit à l'α-phényl β-oxo β-(N-butylpipéridyl-3) propionitrile (II) [C, X = H, Pi = (*a*), R = —C_4H_9], F 197° ($C_{18}H_{24}N_2O$, calculé %, C 76,02; H 8,51; N 9,85; trouvé %, C 76,08; H 8,32; N 10,15); avec le N-méthylisonipécotate d'éthyle, l'α-phényl β-oxo β-(N-méthylpipéridyl-4) propionitrile (III) [C, X = H, Pi = (*c*), R = —CH_3], F 279-280° (trouvé %, C 74,26; H 7,94; N 11,52). Spectre ultraviolet, maximums : $\lambda = 252$ mμ; $\varepsilon . 10^{-3} = 9,25$; $\lambda = 299$ mμ; $\varepsilon . 10^{-3} = 18,6$); le N-éthylisonipécotate d'éthyle donne de même l'α-phényl β-oxo β-(N-éthylpipéridyl-4) propionitrile (IV) [C, X = H, Pi = (*c*), R = —C_2H_5], F 274° ($C_{16}H_{20}N_2O$, calculé %, C 74,96; H 7,86; N 10,93; trouvé %, C 75; H 8,04; N 11,22) et le N-méthylpipécolate d'éthyle, l'α-phényl β-oxo β-N-méthylpipéridyl-2 propionitrile (V) [C, X = H, Pi = (*b*), R = —CH_3], F 267° (trouvé %, C 74,78; H 7,66; N 11,44). La condensation du chloro-4 phénylacétonitrile avec les pipéridines carboxylates d'éthyle correspondants conduit à : l'α-chloro-4 phényl-β oxo-β-(N-méthylpipéridyl-3) propionitrile (VI) [C, X = Cl, Pi = (*a*), R = —CH_3], F 256° ($C_{15}H_{17}ClN_2O$, calculé %, C 65,09; H 6,14; N 10,12; trouvé %, C 65,07; H 6,7; N 10,15), l'α-chloro-4 phényl-β oxo-β-(N-méthylpipéridyl-4) propionitrile (VII) [C, X = Cl, Pi = (*c*), R = —CH_3], F 306-307° (trouvé %, C 65,38; H 6,19; N 10,26), l'α-chloro-4 phényl-β oxo-β-(N-éthylpipéridyl-4) propionitrile (VIII) [C, X = Cl, Pi = (*c*), R = —C_2H_5], F 292° ($C_{16}H_{19}ClN_2O$, calculé %, C 66,08; H 6,67; N 9,63; trouvé %, C 66,17; H 6,54; N 9,32).

L'hydrolyse des nitriles (C) en cétones (D) est aisément réalisée par chauffage à reflux des nitriles dans un mélange : acide acétique (2 vol), eau (1 vol), acide sulfurique (2 vol). Lorsque la décarboxylation est terminée, l'excès d'acide acétique est chassé sous vide, le résidu repris par l'eau et la cétone basique libérée par alcalinisation est extraite par l'éther. Après séchage, le solvant est éliminé et la cétone purifiée par distillation ou recristallisation. Nous avons ainsi préparé : à partir de (I), la benzyl-(N-méthylpipéridyl-3) cétone (IX) [D, X = H, Pi = (*a*), R = —CH_3], $É_{0,9}$ 135-140°, citrate, F 253° ($C_{26}H_{27}NO_8$, calculé %, C 58,67; H 6,65; N 3,42; trouvé %, C 58,8; H 6,48; N 3,35) semicarbazone F 189°; à partir de (VI), la parachlorobenzyl (N-méthylpipéridyl-3) cétone (X), F 71° [D, X = Cl, Pi = (*a*), R = —CH_3] ($C_{14}H_{18}ClNO$, calculé %, C 66,79; H 7,15; N 5,56; trouvé %, C 66,83; H 7,71; N 5,5), à partir de (VIII), la parachlorobenzyl (N-éthylpipéridyl-4) cétone (XI), F 79° (calculé %, C 67,79; H 7,59; N 5,25; trouvé %, C 68; H 7,53; N 5,27), à partir de (IV), la benzyl-(N-éthylpipéridyl-4) cétone (XII), $É_{0,8}$ 136-137°, chlorhydrate, F 174° ($C_{15}H_{21}NO$; HCl, calculé %, C 67,28; H 8,22; N 5,23; trouvé %, C 67,41; H 7,7; N 5,19), à partir de (II), la benzyl-(N-butylpipéridyl-3)

cétone (XIII), $É_{0,8}$ 153-155°, oxalate, F 177° ($C_{17}H_{25}NO$; $C_2O_4H_2$, calculé % C 65,31; H 7,79; N 4,01; trouvé %, C 65,35; H 7,59; N 4,01), à partir de (III), la benzyl-(N-méthylpipéridyl-4) cétone (XIV), $É_{0,8}$ 140-142° [D, X = H, Pi = (c), R = —CH_3], chlorhydrate, F 178° ($C_{14}H_{19}NO$; HCl, calculé %, C 66,19; H 7,88; N 5,51; trouvé %, C 66,5; H 7,62; N 5,33).

La cétone (IX) réagit sous forme énolique sur l'iodure de méthylmagnésium et l'iodure d'éthylmagnésium en excès : au cours de la réaction, on note un fort dégagement gazeux et après les traitements habituels, on récupère la cétone mise en œuvre. De même, (XIV) est récupérée inchangée après réaction avec le bromure d'éthylmagnésium ou le bromure de phénylmagnésium. L'existence de la forme énolique de ces cétones paraît être sous la dépendance du radical benzyle; en effet, nous avons constaté que l'homologue inférieur de (IX), la benzoyl-3 N-méthylpipéridine réagit normalement sur l'iodure de méthylmagnésium pour conduire au phényl, méthyl, (N-méthylpipéridyl-3) carbinol, F 105° ($C_{14}H_{21}NO$, calculé %, C 76,66; H 9,65; N 6,39; trouvé %, C 77; H 9,71; N 6,27) et d'autres auteurs [2] ont montré que l'homologue inférieur de (XIV), la benzoyl-4 N-méthylpipéridine réagit normalement avec les organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) *Synthèses organiques*, 2, p. 386.

(2) F. J. Villani, H. S. King et D. Papa, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 249.

(*Laboratoire*, 159, *av. du Roule, Neuilly.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation radicalaire de cyanoesters ε et ζ-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Claude James**, présentée par M. Jacques Trefouël.

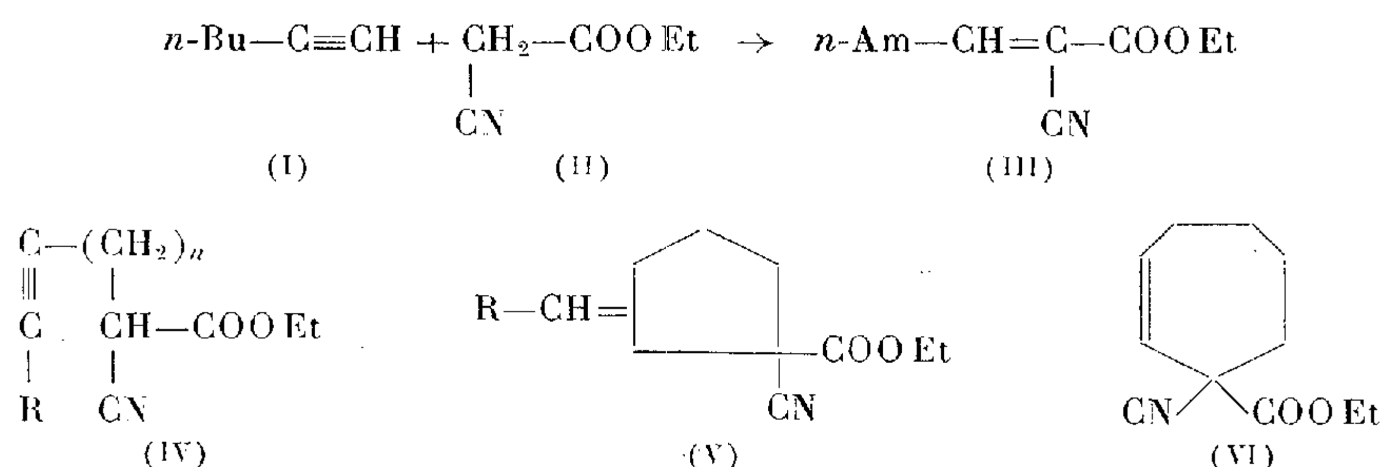
Des cyanacétates d'éthyle substitués par un radical portant une triple liaison en ε ou ζ de la fonction ester ont été cyclisés par les peroxydes en dérivés cyclopentaniques ou cycloheptaniques.

L'addition radicalaire du cyanacétate d'éthyle sur les oléfines [1] a été appliquée à l'obtention de cycles saturés à 5 ou 6 atomes de carbone [2].

On connaît de nombreuses additions radicalaires sur les triples liaisons : les mercaptans [3], l'acide bromhydrique [4], les aldéhydes [5], les dérivés halogénés [[6], [7]].

Nous avons voulu voir si le cyanacétate d'éthyle s'additionnait sur les liaisons acétyléniques et éventuellement si l'on pouvait ainsi parvenir à des cycles carbonés.

En présence de peroxyde de benzoyle dans le cyclohexane bouillant, le cyanacétate d'éthyle (II) s'est additionné à l'hexyne-1 (I) avec un faible rendement (3,5 %). La structure du produit obtenu (III) $\acute{E}_{1,5}$ 106-110°, $n_D^{22,5}$ 1,4735 a été prouvée par hydrogénation et saponification en acide *n*-hexylmalonique F et $F_{mél}$ 103-104° et par ozonolyse en aldéhyde *n*-caproïque (dinitrophénylhydrazone F et $F_{mél}$ 105-106°).



Le chloro-1 pentyne-4 [8] a conduit au cyano-2 heptyne-6 oate d'éthyle (IV, $n = 3$, R = H), $\acute{E}_{0,6}$ 94°, n_D^{18} 1,4516, $C_{10}H_{13}O_2N$ qui, traité par le peroxyde de benzoyle, a été transformé (27 %) en (V, R = H), $\acute{E}_{0,8}$ 77-80°, $n_D^{23,5}$ 1,4630.

En effet, par hydrogénation, saponification partielle et décarboxylation, on obtient le nitrile méthyl-2 cyclopentane carboxylique qu'on transforme en amide correspondant identifié à un échantillon authentique [9] F et $F_{mél}$ 148-149°. De plus, l'ozonolyse de (V, R = H) fournit du formaldéhyde.

Le chloro-1 hexyne-4, $\acute{E}_{79}$ 81°, n_D^{20} 1,4578, C_6H_9Cl, obtenu (46 %) par méthylation du chloro-1 pentyne-4 a conduit au cyano-2 octyne-6 oate d'éthyle (IV, $n = 3$, R = Me), $\acute{E}_{0,8}$ 114°, n_D^{25} 1,4560, $C_{11}H_{15}O_2N$ (55 %) qui a été cyclisé en éthylidène-2 cyano-1 cyclopentane carboxylate d'éthyle (V, R = Me) (63 %). En effet, on obtient par les dégradations habituelles

de l'acide éthyl-2 cyclopentane carboxylique identifié par son ester de *p*-bromophénacyle F et $F_{mél}$ 55° et son amide F et $F_{mél}$ 143-144° à des échantillons authentiques obtenus à partir de la cyanhydrine de l'*o*-éthyl-cyclopentanone [10] par déshydradation au chlorure de thionyle-pyridine, hydrogénation catalytique et saponification (qui doit donner l'acide trans) par la potasse glycolique. Par ailleurs, l'ozonisation donne de l'acétaldéhyde.

En augmentant d'un atome de carbone la distance entre le cyanacétate et la triple liaison, on obtient des résultats différents : le chloro-1 hexyne-5 [11] a conduit au cyano-2 octyne-7 oate d'éthyle (IV, $n = 4$, R = H), $É_{0,8}$ 112°, $n_D^{21,5}$ 1,4522, $C_{11}H_{15}O_2N$ (60 %) qui, après traitement au peroxyde, a donné (55 %) un mélange de produits $É_{1,5}$ 94-105°. Le constituant principal (65 %) de ce mélange a été isolé par chromatographie de partage en phase vapeur. Il s'agit du cyano-1 cycloheptène-2 carboxylate d'éthyle (VI). En effet, après hydrogénation, on obtient le cyanoester saturé qu'on saponifie en acide cycloheptane-1.1 dicarboxylique identifié F et $F_{mél}$ 175-177° à un échantillon authentique [12]. Après décarboxylation, l'acide cycloheptane carboxylique obtenu a, également, été identifié à un échantillon authentique par son ester de *p*-bromophénacyle F et $F_{mél}$ 97° et son amide F et $F_{mél}$ 191-192°.

Il semble ainsi que les cyanoesters ε- ou ζ-acétyléniques se cyclisent en cycles en C_5 et en C_7 plus volontiers qu'en C_6. On peut rapprocher de ces cyclisations radicalaires une cyclisation ionique : sous l'action de l'éthylate de sodium, le carbéthoxy-2 heptyne-6 oate d'éthyle se transforme en méthylène-2 cyclopentane-1.1 dicarboxylate d'éthyle [13]. Tout récemment, enfin, il a été montré [14] que, par chauffage à 400°, l'octène-6 yne-1 se transforme en méthylène-1 vinyl-2 cyclopentane.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) Henkel, Brevet français n° 1.163.370.

(2) M. Julia, J. M. Surzur et L. Katz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1030; M. Julia et F. Le Goffic, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 539 et 714.

(3) E. S. Kohler et H. Potter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1316; H. Bader, L. C. Cross, Sir Ian Heilbron et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 619.

(4) C. Walling, M. S. Kharasch et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1711; P. S. Skell et R. G. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5997.

(5) H. H. Schlubach, V. Franzen et E. Dahl, *Ann.*, 587, 1954, p. 124; G. Büchi, J. F. Kofron, E. Koller et D. Rosenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 876.

(6) M. S. Kharasch, J. J. Jérome et W. H. Urry, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 966.

(7) R. E. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson et J. V. Swisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4385.

(8) A. L. Henne et K. W. Greenlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 484.

(9) N. E. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4417.

(10) P. A. Smith, D. R. Baer et S. N. Ege, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4564.

(11) W. R. Taylor et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4263.

(12) V. P. Gol'mov, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 22, 1952, p. 809; *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 3251.

(13) G. Eglinton et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3054.

(14) W. D. Huntsmann et R. P. Hall, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1988.

(*E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la détermination de l'acidité d'une montmorillonite.* Note (*) de MM. **Jean Lacroix** et **René Plence**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de l'action de la butylamine en solution dans le cyclohexane montre que la détermination de l'acidité d'une montmorillonite peut être effectuée correctement au moyen de bases hydratées agissant dans des conditions appropriées.

En milieu aqueux, la détermination de l'acidité d'un sol ou d'une argile peut s'effectuer en traitant, sous volume constant, des échantillons de même poids par des quantités de baryte ou de chaux croissantes et en déterminant, après une agitation de quelques heures, les teneurs en base des solutions séparées par centrifugation.

Utilisant ce procédé préconisé par Veitch au début du siècle ([1]), Clarens fait une remarque très importante : l'action d'une base sur un sol n'est pas une fonction continue de la quantité apportée ([2]). Les résultats expérimentaux étant représentés graphiquement, les abscisses donnant les quantités de baryte ajoutées, les ordonnées les quantités de baryte restantes, les points obtenus se situent sur des segments rectilignes dont le premier (OB), de coefficient angulaire nul, mesure la quantité maximale de base qu'un poids déterminé de sol ou d'argile peut fixer intégralement sans donner lieu à un partage avec le milieu aqueux.

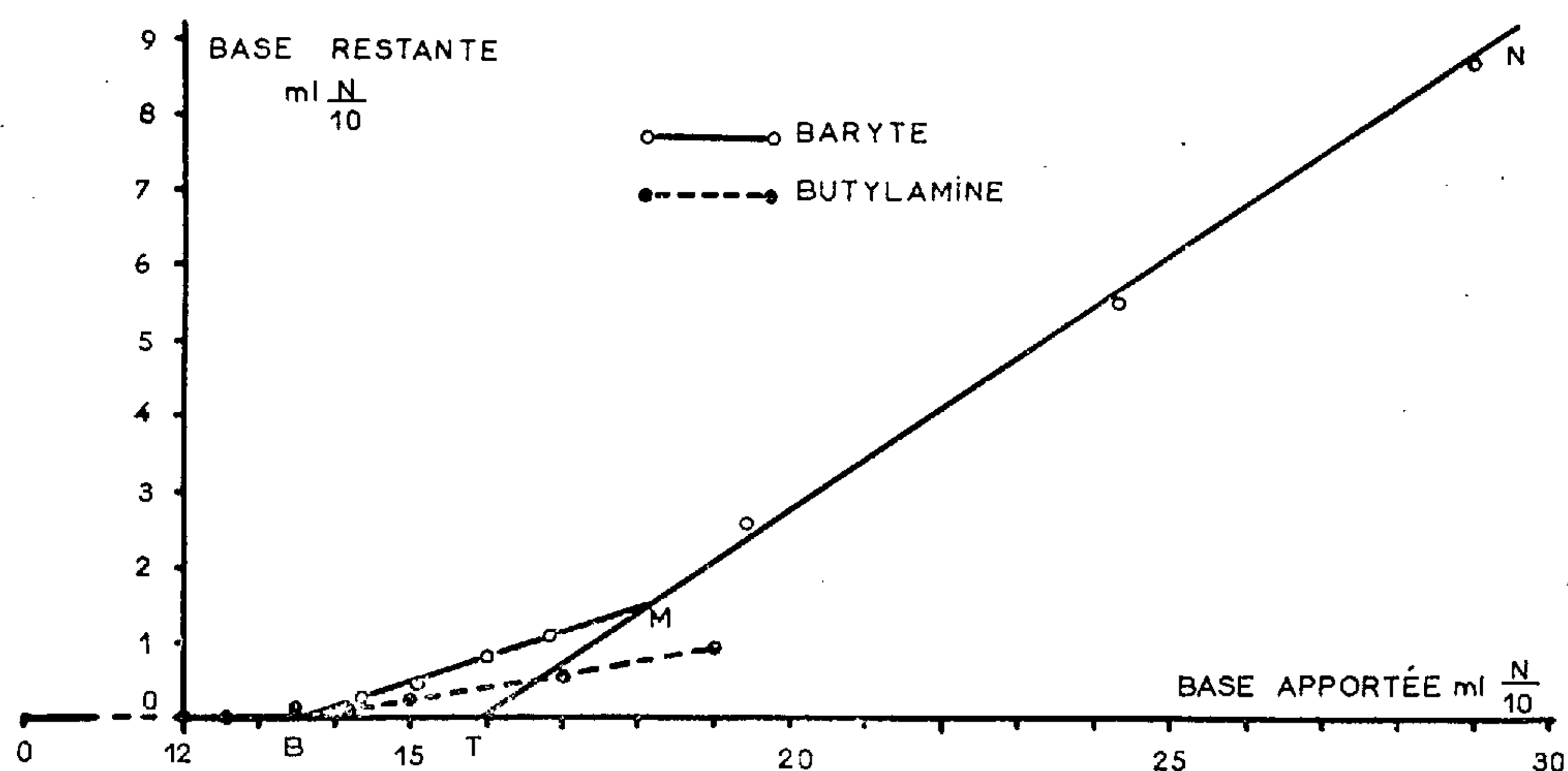
On peut admettre avec Clarens, que ce phénomène de fixation de base correspond à la neutralisation de fonctions acides, les sels de baryum formés échappant à une hydrolyse notable grâce à leur insolubilité. Pour des quantités de baryte supérieures à celle qui est évaluée par le segment OB, l'utilisation de la base est seulement partielle et se fait suivant un coefficient de partage dépendant de la nature des édifices silice-alumine; en plus des phénomènes d'adsorption peuvent concourir à l'établissement de l'équilibre observé, des actions chimiques profondes provoquant la dégradation de certains de ces édifices ([3]). Dans ces conditions, la technique de Hissink, dérivée comme celle de Clarens de la méthode de Veitch, conduit à des valeurs souvent trop grandes dans les mesures d'acidité, car elle détermine comme point de « saturation » l'intersection T avec l'axe des x du prolongement de la partie rectiligne MN du graphique correspondant à des concentrations relativement élevées en baryte restante. On peut même se demander si la mesure de OB conduit à une détermination absolument correcte, car n'est pas exclue la possibilité d'une légère altération des structures, avec formation de composés peu solubles, par action secondaire des ions OH^- agissant à très faible concentration.

Pour obvier à cette critique, nous avons opéré en milieu non aqueux, en utilisant en remplacement de la baryte une solution de butylamine

dans le cyclohexane. Le schéma expérimental est le même que celui adopté dans la méthode de Clarens, le titrage s'effectuant simplement au moyen d'acide chlorhydrique N/10, qu'on fait agir sur la solution émulsionnée dans l'eau.

Notre expérience porte sur un échantillon de montmorillonite marocaine. Avec des prises d'essai de 4 g, et en évaluant les quantités de base fixées en millilitres N/10, la valeur du segment OB, déterminée en utilisant la baryte en solution aqueuse, est 13,7.

Faisant agir, ensuite, dans des conditions analogues, des quantités croissantes de butylamine dans le cyclohexane sur des prises d'essai de 4 g, on trouve que la quantité maximale de butylamine fixée intégralement, sans donner lieu à un partage avec le cyclohexane, est 13,9.



Les résultats très voisins obtenus par les deux procédés montrent que pour les argiles du type montmorillonite, le segment OB, déterminé au moyen de bases hydratées, a une signification bien précise : il correspond à l'action régulière de la base sur des sites à fonctions salifiables, sans phénomènes secondaires de dégradation.

Pour essayer de donner une justification complémentaire, nous avons aussi utilisé un procédé sensiblement analogue à celui indiqué par Tamele ([4]) pour la détermination de l'acidité d'un gel de silice-alumine, catalyseur de cracking. Le *p*-diméthylaminoazobenzène en solution dans le cyclohexane présente une coloration jaune; il se fixe sur les sites acides de la montmorillonite en donnant une très belle coloration rouge vif. La quantité d'une solution titrée de butylamine dans le cyclohexane nécessaire pour produire le déplacement total du colorant adsorbé et par suite la décoloration complète de l'argile donne une évaluation de l'acidité. Ce procédé conduit à des résultats compris entre 13,2 et 14 ml N/10, pour 4 g, suivant l'état granulométrique de la montmorillonite examinée.

Enfin, une autre confirmation de la validité de la méthode de Clarens est fournie par l'action du tétraméthyldiaminodiphénylméthanol $(CH_3)_2$ N—C_6H_4—CHOH—C_6H_4—N $(CH_3)_2$ en solution dans le dioxane. Au contact de cette solution, légèrement jaune, la montmorillonite se colore en bleu. Grâce à son acidité, cette argile forme vraisemblablement un sel avec l'hydrol à caractère basique; les liaisons établies ont un caractère ionique accentué, la possibilité de résonance qui en résulte provoque l'apparition de la coloration. Le sel formé étant difficilement décomposable par la butylamine, nous avons utilisé, pour l'appréciation de la quantité de base organique fixée, une solution titrée de soude dans l'alcool. La décoloration de l'argile est totale pour une valeur (13,9) correspondant sensiblement à la valeur du segment OB déterminée par la méthode de Clarens (13,7).

Conclusion. — L'ensemble des résultats obtenus, montre qu'il est possible d'évaluer sans ambiguïté, par la mesure du segment OB, une capacité bien définie de la montmorillonite à « fixer les bases » par un processus très régulier de neutralisation. En conséquence, un procédé rationnel de détermination de la capacité d'échange, consiste à fixer aussi exactement que possible la position du point B, par la prolongation de la droite sur laquelle sont situés les premiers points qui se détachent de l'axe des abscisses, et à ajouter la quantité OB (baryum fixé par de vraies liaisons d'échange) à la quantité totale des cations échangeables déplacés par une solution saline choisie judicieusement d'après une étude des rapports existant entre les cations et les feuillets de l'argile (l'acétate d'ammonium paraît convenable pour une montmorillonite).

D'autre part, il convient de remarquer que dans la mesure directe de la capacité totale d'échange par application de la méthode de Clarens à une montmorillonite rendue acide par un traitement à l'acide chlorhydrique et lavage à l'eau distillée, certaines positions d'échange ne sont pas accusées par le traitement ultérieur à la baryte, car elles sont bloquées par Al^{3+} (5). On est donc conduit à doser cet aluminium déplaçable pour obtenir une estimation suffisamment correcte.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) G. ANDRÉ, *Chimie du sol*, III, Baillière, Paris, 1930, p. 49.

(2) J. CLARENS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 45, 1929, p. 671; 46, 1930, p. 104.

(3) J. LACROIX, *Ann. E. N. S. A. T.*, 2, 1954, p. 79.

(4) TAMELE, *Disc. Faraday Soc.* (Catalyse hétérogène), 1950.

(5) J. LACROIX, *Thèse*, Toulouse, 1934, p. 57.

(*Laboratoire de Chimie du Sol,*
École Nationale Supérieure Agronomique, 145, *avenue de Muret, Toulouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure du sulfite de nickel hexahydraté.* Note (*) de MM. **Daniel Grand-Jean**, **Raymond Weiss** et **Raymond Kern**, présentée par M. Jean Wyart.

Les auteurs ont établi la structure cristalline, non centrosymétrique, du sulfite de nickel hexahydraté $[Ni(H_2O)_6]SO_3$. Ils ont mis en évidence des liaisons par pont hydrogène entre l'ion sulfite SO_3^{2-} et l'ion complexe nickel-hexahydrine $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Par action prolongée du gaz sulfureux sur une suspension de carbonate de nickel dans l'eau, on obtient une solution aqueuse de sulfite acide de nickel. L'évaporation lente de cette solution, à l'abri de l'air, conduit à des cristaux bien développés de sulfite neutre hexahydraté.

Ce sulfite cristallise dans le système rhomboédrique. La maille rhomboédrique de paramètres : $a = 5,84 \pm 0,02$ Å et $\alpha = 96^\circ 10' \pm 8'$ ($CuK_\alpha = 1,5418$ Å), contient une unité $[Ni(H_2O)_6]SO_3$. Le groupe de symétrie est R 3 ([1]).

L'enregistrement des plans réciproques (*hko*) a été effectué par la technique des films superposés, à l'aide d'un rétrigraphe muni d'un dispositif intégrateur. Les intensités des réflexions ont été mesurées à l'aide d'un microphotomètre. Des monocristaux cylindriques ont été utilisés pour faciliter les corrections d'absorption.

La structure proprement dite a été abordée par une projection de Patterson suivant l'axe $\vec{c}$ du rhomboèdre. L'interprétation de cette projection par la méthode de la fonction minimale de Buerger, suivie d'un raffinement sur machine électronique ([2]) par la méthode des moindres carrés ([3]) ont donné les positions atomiques suivantes :

Ni	(1*a*) :	000						
S	(1*a*) :	*xxx*;			$x = 0,496$			
O	(3*b*) :	*xyz* ;	*zxy*;	*yzx*;	$x = 0,532$,	$y = 0,500$,	$z = 0,254$
$(H_2O)_I$	(3*b*) :	» ;	» ;	» ;	$x = 0,683$,	$y = 0,861$,	$z = 0,076$
$(H_2O)_{II}$	(3*b*) :	» ;	» ;	» ;	$x = 0,337$,	$y = 0,132$,	$z = 0,943$.

Le coefficient de Debye moyen $\overline{B}$ est égal à 3,6 Å^2; le facteur résiduel final $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma F_0$ est égal à 0,186.

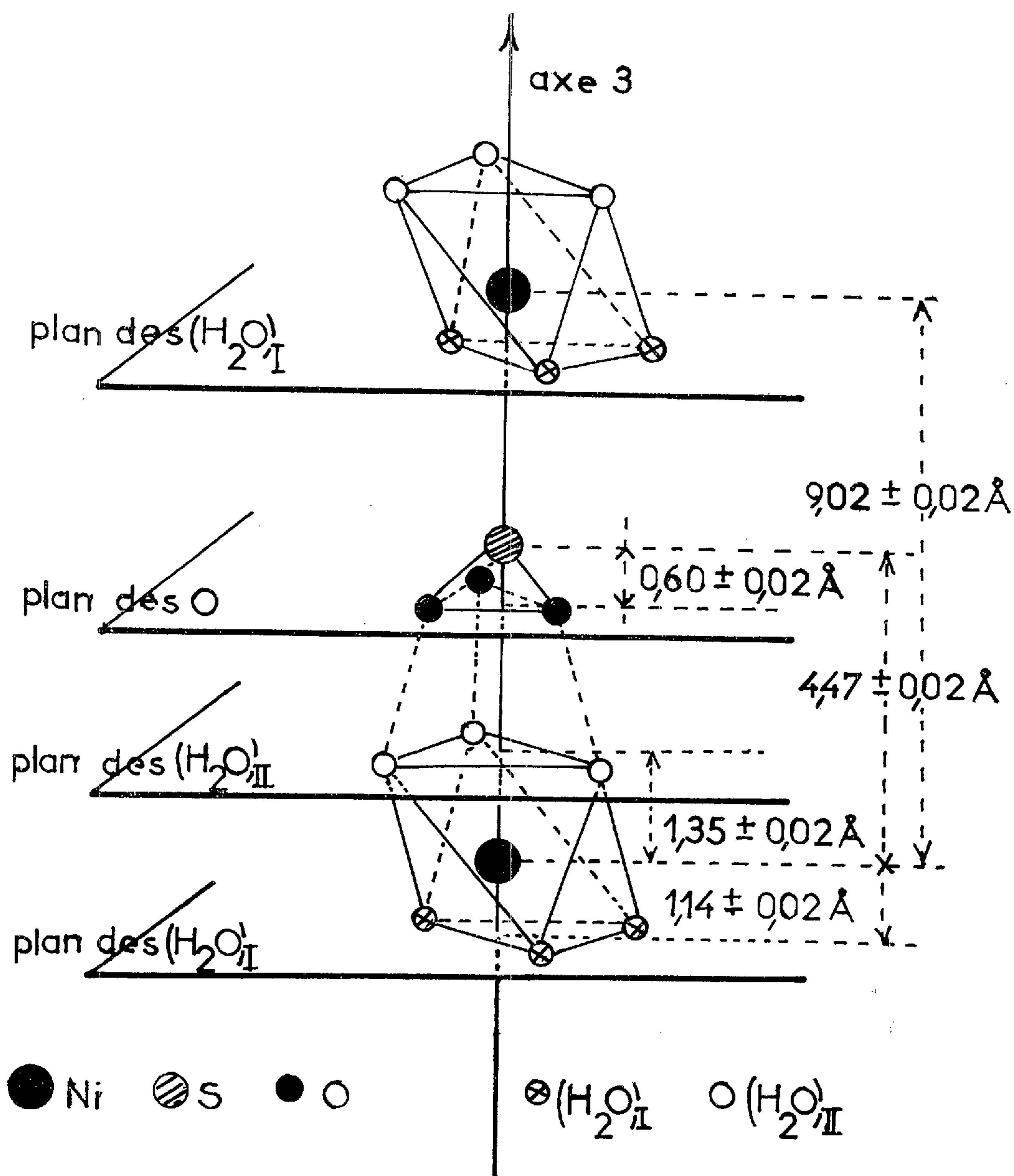
Les déviations standard σ par rapport aux positions atomiques moyennes sont :

$$\sigma_{Ni} = 0,005 \text{ Å}, \quad \sigma_S = 0,010 \text{ Å}, \quad \sigma_O = \sigma_{(H_2O)_I} = \sigma_{(H_2O)_{II}} = 0,015 \text{ Å}.$$

Les valeurs des principales distances interatomiques observées sont :

$$S - O : 1,45 \pm 0,03 \text{ Å}; \quad O - O : 2,30 \pm 0,03 \text{ Å};$$
$$Ni - (H_2O)_I : 2,05 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad Ni - (H_2O)_{II} : 2,11 \pm 0,02 \text{ Å};$$
$$O - (H_2O)_{II} : 2,72 \pm 0,03 \text{ Å}.$$

La figure rend compte de la disposition des atomes autour de l'axe ternaire. Le nickel est entouré par six molécules d'eau. L'octaèdre de coordination est cependant déformé. Des liaisons par pont hydrogène



Disposition des atomes autour de l'axe ternaire.

existent entre les trois atomes d'oxygène de l'ion sulfite SO_3^{2-} et les trois molécules d'eau $(H_2O)_{II}$; la distance interatomique O-$(H_2O)_{II}$ correspondante est égale à 2,72 ± 0,03 Å. Ces liaisons sont responsables de la déformation de l'octaèdre de coordination du nickel.

La structure du sulfite de nickel hexahydraté ainsi déterminée est très proche de celle du phosphite de magnésium hexahydraté $[Mg(H_2O)_6] HPO_3$ (4). Des liaisons supplémentaires par pont hydrogène existent vraisemblablement dans le phosphite, entre l'atome d'hydrogène de l'ion phosphite $(HPO_3)^{2-}$ et les trois atomes d'oxygène des trois molécules d'eau $(H_2O)_I$.

La détermination de la configuration absolue du sulfite $[Ni(H_2O)_6] SO_3$, c'est-à-dire la distinction à l'échelle de la maille entre cristaux droits et gauches a été entreprise au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Caen par MM. Monier et Cadoret.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) H. A. Klasens, W. G. Perdok et P. Terpstra, *Z. Kristall.*, 94, 1936, p. 1-6.

(2) Machine Bull γ 3 T, Centre de Calcul électronique, Faculté des Sciences, Strasbourg.

(3) Programme de raffinement par moindres carrés de G. Bassi, C. E. N. G., Grenoble.

(4) D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.*, 2, 1956, p. 991.

(*Laboratoire de Chimie minérale structurale,*
Institut de Chimie de Strasbourg
et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Nancy.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Observation par topographie aux rayons X des dommages provoqués par irradiation avec des protons.* Note (*) de MM. **André Authier** et **Pierre Lallemand**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie par la méthode de Lang un cristal de silicium dont certaines régions ont été irradiées par des protons. On constate que les zones irradiées sont très perturbées pour les rayons X. Il est possible de montrer que la perturbation peut s'étendre à toute l'épaisseur du cristal alors que la pénétration des protons est de 15 μ seulement.

La méthode de Lang [1] permet d'obtenir à l'aide des rayons X une topographie complète de tous les défauts et tout particulièrement des dislocations contenues à l'intérieur et à la surface d'un monocristal. Nous avons utilisé cette méthode pour observer les défauts provoqués par irradiation avec des protons.

1. *Méthode.* — Un faisceau de rayons X issu d'un foyer F ponctuel frappe un cristal réglé dans les conditions de Bragg, dans le montage par transmission (*fig.* 1). Si le cristal est presque parfait, la largeur de la courbe de réflexion est très faible (quelques secondes) et seule une très petite partie du pinceau subit le phénomène d'interférence dans le cristal. Le reste traverse le cristal en subissant simplement l'absorption photoélectrique. Les deux champs d'ondes qui prennent naissance dans le cristal interfèrent et les courbes d'équiamplitude sont des hyperboles [2]. A l'intersection de ces hyperboles avec la face de sortie correspondent des franges dans le faisceau réfléchi [3].

Si le faisceau direct traversant le cristal rencontre une région de cristal très imparfait, il est réfléchi et donne une tache sur une plaque photographique P placée perpendiculairement au faisceau réfléchi (*fig.* 1). La distance d de cette tache au bord du faisceau est liée simplement à la distance h de la région perturbée à la face de sortie du cristal.

La photographie obtenue, « *section* » du cristal, comprend donc une série de franges dues aux phénomènes dynamiques et des taches, images de l'intersection du faisceau direct avec les régions de mauvais cristal.

Si l'on anime le cristal et la plaque d'un mouvement simultané de translation, le faisceau direct coupe successivement toutes les régions perturbées et l'on obtient sur la plaque l'image de la projection de tous les défauts, c'est la *topographie* du cristal. Une fente f_2, placée entre cristal et plaque, permet d'arrêter le faisceau direct. Pendant la translation, chaque point de la plaque voit défiler tout le système de franges, et l'intensité globale obtenue est une intensité intégrée qui est une fonction périodique de l'épaisseur du cristal. Si celle-ci varie, on voit sur la topographie des franges d'épaisseur.

2. *Nature des échantillons irradiés.* — Des échantillons de silicium ont été soumis par Baruch et Pfister [4] à un bombardement par des protons de 750 keV à une température de 850 à 900°C; la dose reçue est de 1

à 2.10^{18} par centimètre carré. Les régions irradiées sont des plaquettes rectangulaires de 5×20 mm environ, de 0,5 mm d'épaisseur. Les régions irradiées sont des bandes étroites de 1 mm sur la largeur du cristal, se succédant tous les 1 à 2 mm. L'irradiation succède en général à une diffusion d'impuretés destinée à créer une jonction *n-p* à une distance de la surface égale environ à la distance de pénétration des protons (10 à 20 μ).

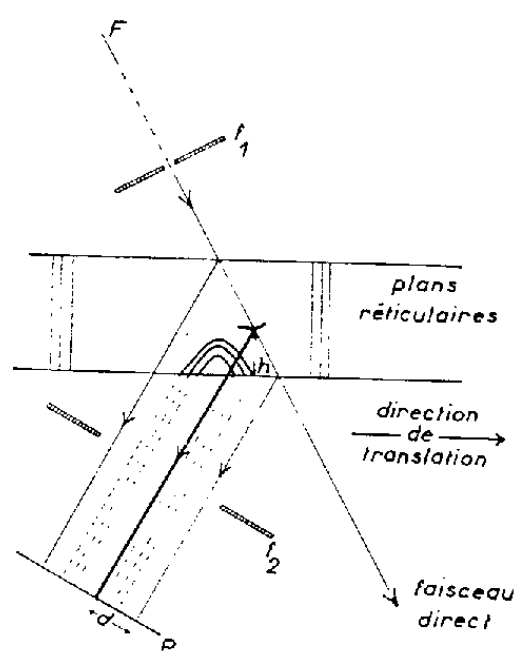
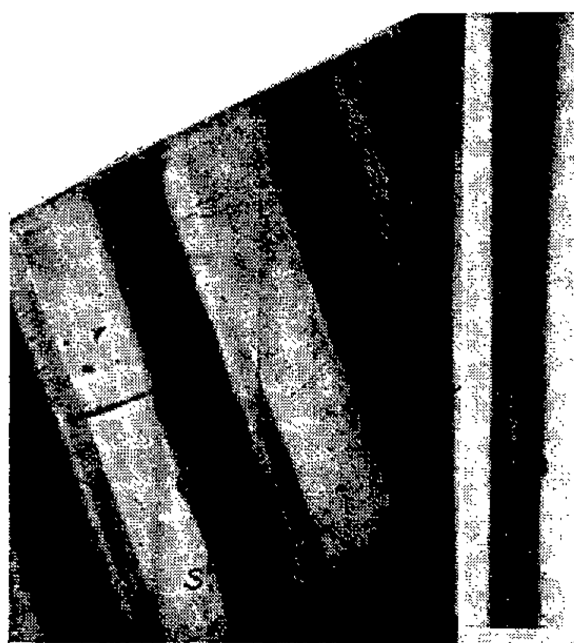


Fig. 1.



a) *b*)

Fig. 2.

(*a*) Topographie (S, trace de la section; G × 8).
(*b*) Section (G × 40). Réflexion (111); MoK_α.

3. *Résultats.* — Les images des régions irradiées sont des bandes noires sur les *topographies* (*fig.* 2 *a*); le cristal est donc devenu très imparfait pour la réflexion des rayons X. La *section* représentée sur la figure 2 *b* montre que la région perturbée est voisine de la surface sur les bords de la bande irradiée, où l'irradiation est plus faible, mais qu'elle comprend *toute l'épaisseur* du cristal au centre de la bande. Les défauts créés localement, à une quinzaine de microns de la surface par les protons, engendrent des contraintes à grande distance dans le cristal. Les défauts semblent être trop petits pour pouvoir être résolus par la méthode. Sur les bords

de la bande irradiée, l'épaisseur du cristal perturbé est plus faible; le système de franges est modifié en liaison avec l'épaisseur de cristal non perturbé (*fig.* 2 *b*). Il leur correspond sur la topographie des franges analogues à des franges d'épaisseur.

Sur la figure 3 nous avons comparé la même région de cristal avant et après une irradiation *plus faible* que celle reçue par l'échantillon de la

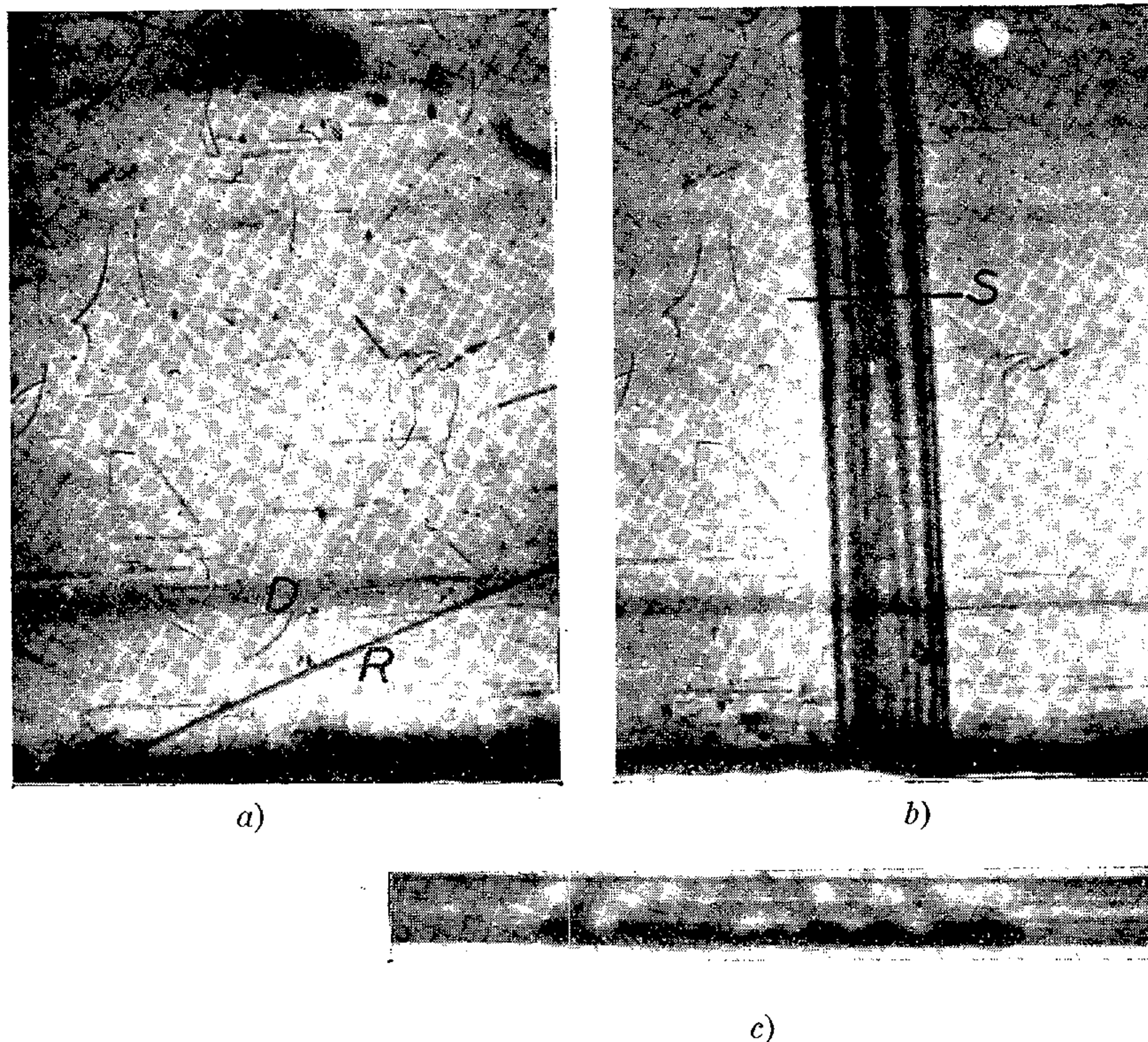


Fig. 3.

(*a*) Topographie, cristal non irradié (R, rayures; D, dislocations; G × 12,5).
(*b*) Topographie, cristal irradié (S, trace de la section; G × 12,5).
(*c*) Section, cristal irradié (G × 50).

figure 2. On remarque que les dislocations D n'ont pas bougé mais que les rayures R ont disparu, ce qui peut s'expliquer par des phénomènes de diffusion en surface. La zone irradiée présente un système de franges plus complexe et la région perturbée ne traverse pas tout le cristal.

Nous nous proposons d'étudier systématiquement les effets provoqués par ces irradiations et d'analyser les phénomènes de diffraction observés.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) A. R. Lang *J. Appl. Phys.*, U. S. A., 30, 1959, 1748.
(2) N. Kato, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 526.
(3) N. Kato et A. R. Lang, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 787.
(4) J. C. Pfister et P. Baruch, *Conférence A. I. E. A.*, Venise, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Vitesse de croissance d'une face cristalline à partir de solution.* Note (*) de MM. **Stanislas Goldsztaub** et **Michel Quivy**, transmise par M. Jean Wyart.

L'étude de la croissance cristalline à partir de solutions au moyen du microscope interférentiel en lumière monochromatique polarisée a permis de mesurer le gradient de concentration suivant la normale dC/dn au milieu d'une face.

Connaissant le coefficient de diffusion et admettant la loi de diffusion de Fick : $\Delta C = (1/D)\,(\partial C/\partial t)$ on peut calculer la quantité de matière dQ déposée sur la face cristalline par unité de surface. En faisant avec Nernst [1] l'hypothèse que la concentration reste constante à l'interface cristal-solution, on trouve

$$dQ = 2D\left(\frac{dC}{dn}\right)_{n=0},$$

résultat analogue à celui relatif à une paroi « collante » envisagée notamment par L. Brillouin [2] et Frank et von Mises [3].

Connaissant dQ on déduit la vitesse de croissance de la face considérée. Nous avons comparé la vitesse de croissance de la face (100) du chlorate de sodium ainsi calculée à la vitesse directement mesurée par chronophotographie sur un cristal en train de croître.

Le coefficient de diffusion D a été mesuré au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg en utilisant la méthode de Daune, Freund et Scheibling [4]. Il a été nécessaire d'extrapoler les résultats obtenus pour les solutions sursaturées.

Les données relatives à ces expériences figurent au tableau suivant :

Tableau I.

Température (°C).	Concentration (g/ml de solution).	$\left(\frac{dC}{dn}\right)_{n=0}$ (C. G. S.).	Vitesse calculée v_c (g/cm².s).	Vitesse mesurée v_m (g/cm².s).	Rapport $\frac{v_m}{v_c}$.
21,2	0,728	1,6	$2,1.10^{-5}$	$2,4.10^{-5}$	1,1
19	0,758	2,3	3,0 »	3,3 »	1,1
23,5	0,762	3,6	4,8 »	5,4 »	1,1
23,2	0,762	4,1	5,5 »	6,0 »	1,1
24,6	0,740	4,5	6,0 »	6,2 »	1,0

Nous avons repris ces déterminations dans le cas de la dissolution du cristal : les résultats figurent dans le tableau II.

Compte tenu des erreurs expérimentales l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

TABLEAU II.

$\left(\frac{dC}{dn}\right)_{n=0}$ (C. G. S).	Vitesse calculée v_c (g/cm².s).	Vitesse mesurée v_m (g/cm².s).	Rapport $\frac{v_m}{v_c}$.
10,2	1,70.10⁻⁴	1,6 10⁻⁴	0,9
19,65	3,26 »	2,65 »	0,8
14,1	2,34 »	1,93 »	0,8
12,5	2,08 »	2,2 »	1,1
18,8	3,12 »	3,7 »	1,2
7,53	1,25 »	1,27 »	1,0
5,72	0,95 »	0,82 »	0,9
8,67	1,44 »	1,83 »	1,3
7,96	1,32 »	1,20 »	0,9
11,3	1,87 »	1,83 »	1,0
8,44	1,40 »	1,19 »	0,9

(Concentration : 0,578 g/ml de solution; température 20°.)

Les résultats de la mesure directe de la vitesse de croissance des faces cristallines confirment la validité de la loi de Fick ainsi que l'hypothèse de la constance de la concentration à l'interface cristal-solution.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) NERNST, *Z. Phys. Chem. Dtsch.*, 47, 1904, p. 52.

(2) BRILLOUIN, *Ann. Chim. Phys.*, 27, 1912, p. 412.

(3) FRANK et VON MISES, *Die differential und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, 1, 1943, p. 555.

(4) M. DAUNE, L. FREUND et G. SCHEIBLING, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 924.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 1, *rue Blessig, Strasbourg.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Quelques considérations sur les couches épitaxiales monocristallines de germanium.* Note (*) de M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Il est relativement aisé d'obtenir par évaporation sous vide des couches minces de germanium. Si le support est convenablement choisi, et à une température suffisante, le dépôt a une croissance épitaxiale et la couche est monocristalline avec une orientation (111). Toutefois les diagrammes de diffraction d'électrons font apparaître certaines anomalies sur lesquelles nous voulons attirer l'attention [1].

Des diagrammes simples d'une face (111) peuvent être obtenus de deux manières, soit avec azimuth $[\bar{1}10]$, soit avec azimuth $[\bar{2}11]$. Dans ce dernier cas le diagramme se présente comme un quadrillage rectangulaire régulier dont les côtés sont proportionnels à $\sqrt{3}$ et $\sqrt{8}$. Le cliché de la figure 1 reproduit cette disposition pour un dépôt de germanium sur F_2Ca. Les diagrammes de ce type ne présentent aucun point supplémentaire ou « satellite ».

Le diagramme type obtenu avec l'azimuth $[\bar{1}10]$ a l'aspect du croquis de la figure 2 en ne considérant que les gros points : les coordonnées sont indiquées sur le cliché. Très souvent, avec des métaux comme l'or, l'argent, le plomb, etc., on obtient également les points fins dus à une orientation symétrique de cristallites. Si l'on fait tourner l'échantillon dans son plan, on trouve en effet le diagramme initial (gros points) pour des rotations de valeur $2n\,60°$ et le diagramme symétrique pour des rotations de $(2n+1)\,60°$ (points fins), donc en particulier pour 180°.

Mais les couches épitaxiales de germanium donnent souvent un diagramme du type de la figure 3, les « satellites » étant attribués à une macle [2], [3]. Nous nous proposons de préciser leurs positions, leur génération et d'expliquer pourquoi on ne les voit pas sur les diagrammes avec azimuth $[\bar{2}11]$.

Considérons la figure 4, la face (111), ABC étant dans le plan de l'échantillon et l'axe $[\bar{1}10]$ étant en XX' projection du faisceau d'électrons. Le cristal peut continuer sa croissance normale et compléter le cube tracé en tirets : Il n'y a pas de macle et le cristal est simple. Mais à partir d'une ou des trois autres faces de types (111) il peut y avoir croissance d'un cube identique à celui qui est dessiné : il y aura d'une à trois macles différentes. Celle obtenue à partir de la face ABD donnera un diagramme déduit du diagramme initial par rotation de l'angle de deux faces (111) soit arc tg $\sqrt{8}$ autour de XX'. On démontre que les « satellites » obtenus se placent au 1/3 et 1/9 des alignements du diagramme. Une rotation de même valeur mais en sens inverse donne le diagramme symétrique (points

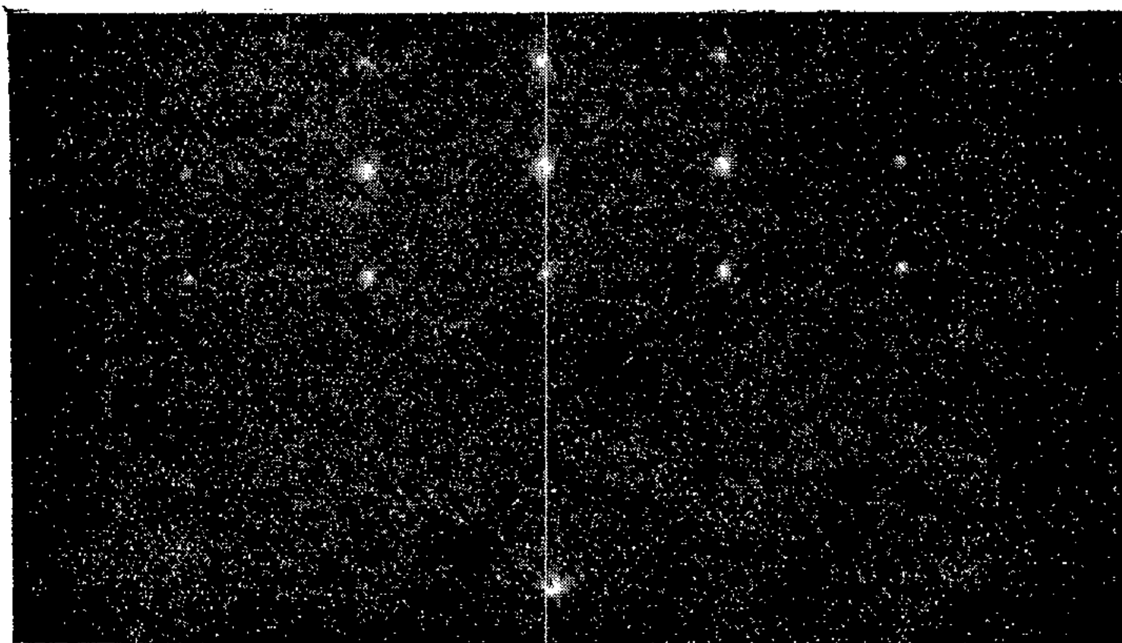


Fig. 1. — Ge (111), azimuth $[\bar{2}11]$.

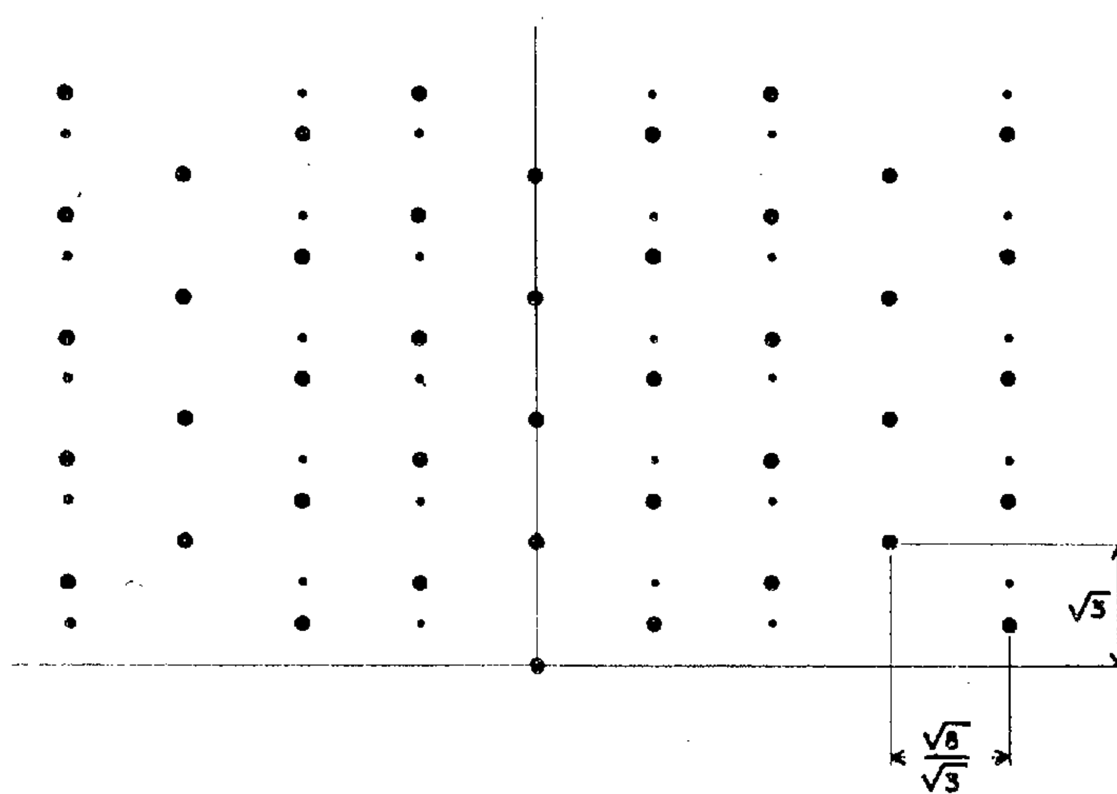


Fig. 2. — Diagramme (111), azimuth $[\bar{1}10]$.

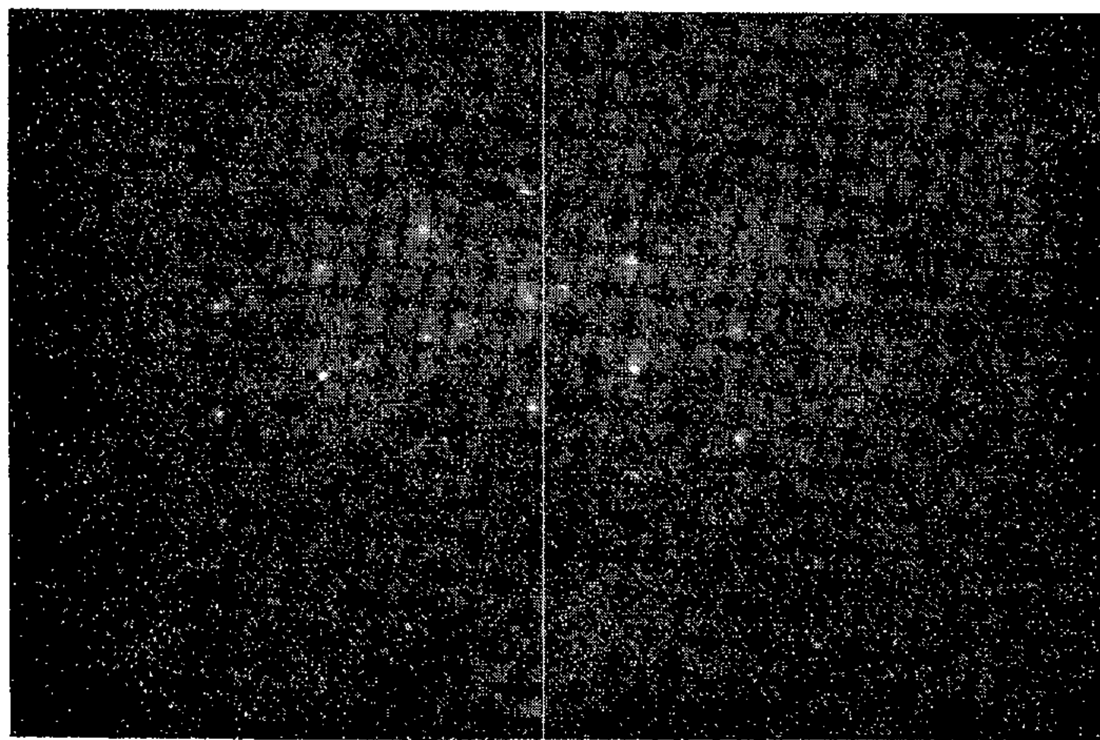


Fig. 3. — Ge (111), azimuth $[\bar{1}10]$.

fins de la figure 2) puisque le cube est remplacé par son image par rapport au plan de l'échantillon. Une rotation supplémentaire enfin en continuant dans le même sens donnera la seconde série de « satellites ». La figure 5 reproduit un diagramme artificiel obtenu par quatre expositions photographiques d'un diagramme simple auquel on a fait subir des rotations convenables.

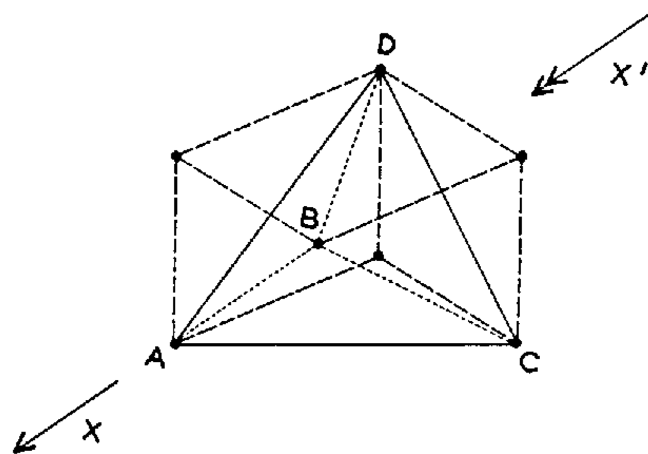


Fig. 4. — Croquis de macles {111}.

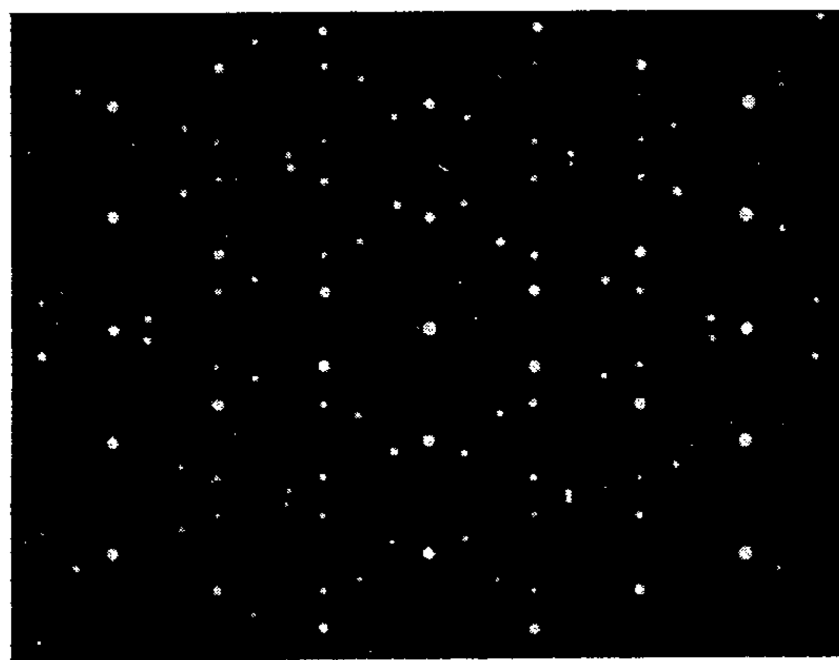


Fig. 5. — Diagramme artificiel (111), [$\bar{1}$10] avec satellites.

Par contre les taches de diffraction données par les macles sur ACD et BCD sont confondues par raison de symétrie et confondues de plus (le calcul le montre) avec les taches du diagramme élémentaire. Mais on a la preuve de l'existence de ces macles si les « satellites » subsistent (ce qui est le cas) pour des rotations de 60° de l'échantillon.

Dans le cas de l'azimuth [$\bar{2}$11] le calcul nous a montré que tous les « satellites » existent mais qu'ils sont confondus avec les points du diagramme simple (*fig.* 1), chacune des trois macles fournissant selon une loi simple le tiers des points du diagramme élémentaire.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) J. Marucchi, *Comptes rendus*, 249, 1953, p. 435.
(2) W. Pashley, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 316-323.
(3) Pinsker, *Electron Diffraction*, London, 1953.

CRISTALLOGÉNIE. — *Lacunes de cristallisation et structure mosaïque du chlorure de sodium étudiées par microscopie électronique.* Note de MM. **Georges Deicha** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les auteurs étudient au microscope électronique la distribution des lacunes de cristallisation dans le chlorure de sodium en fonction des conditions de croissance des cristaux. Ils montrent en particulier que lorsque le déséquilibre cristallogénétique est élevé, les cristaux ont une architecture mosaïque fortement lacunaire.

La part des cavités primaires dans l'architecture des édifices cristallins n'est pas toujours appréciée à sa juste valeur. La recherche de ces lacunes dont les plus importantes sont visibles au microscope optique (1) vient de prendre, grâce au microscope électronique, un nouvel essor (2). La technique de microfractographie électronique est en effet spécialement adaptée à cette recherche et nous a permis dans une première série de travaux (2) de mettre en évidence dans le quartz toute une gamme de cavités primaires et secondaires, de dimensions comprises entre 100 Å et plusieurs microns, et dont l'abondance se chiffre souvent en millions et même en milliards au millimètre cube. C'est dire l'importance de ces lacunes internes dont la genèse est étroitement liée aux conditions de croissance des cristaux. On sait en effet que la distribution, les dimensions et la morphologie des figures de croissance qui apparaissent sur les faces en voie d'accroissement sont étroitement liées aux caractéristiques correspondantes des lacunes internes. On connaît en outre l'influence essentielle exercée par le degré de déséquilibre cristallogénétique (3) non seulement sur le faciès des cristaux mais encore sur la structure fine d'une même face. Il en résulte que les variations du degré de déséquilibre se trouvent enregistrées au cours de la croissance par des variations dans l'abondance, la répartition, les dimensions et la morphologie des cavités. C'est ainsi que les minéraux présentent très souvent une partie interne lacunaire dont le trouble contraste avec la parfaite limpidité des parties externes souvent pratiquement exemptes de lacunes. Cet aspect fréquent correspond à une cristallisation devenant de plus en plus parfaite dans un milieu tendant vers l'équilibre physicochimique. C'est le cas de la plupart des minéraux drusiques, plus particulièrement de ceux des fentes alpines. Toutefois, il est difficile pour la plupart de ces minéraux naturels de reproduire expérimentalement les conditions géochimiques de leur croissance et d'étudier systématiquement l'influence de ces conditions sur l'architecture des cristaux. De telles études sont heureusement possibles sur certains cristaux artificiels dans lesquels il est relativement facile de reproduire ces phénomènes et de créer des répartitions semblables de lacunes à partir de solutions salines.

Dans la présente Note nous prendrons comme exemple un cristal de chlorure de sodium synthétique obtenu par une cristallisation lente et spontanée à température ordinaire, à partir d'une solution aqueuse non saturée abandonnée à l'évaporation dans un bécher. Ce cristal dont les arêtes mesurent quelques millimètres présente une zone centrale trouble et une partie externe parfaite et limpide. Nous examinerons et nous comparerons dans cet édifice les régions formées à différents stades de la croissance. A cet effet, le cristal est cassé par le milieu et examiné au microscope électronique au moyen de répliques directes (carbone-platine) à haute résolution prélevées dans les zones les plus intéressantes préalablement repérées optiquement.

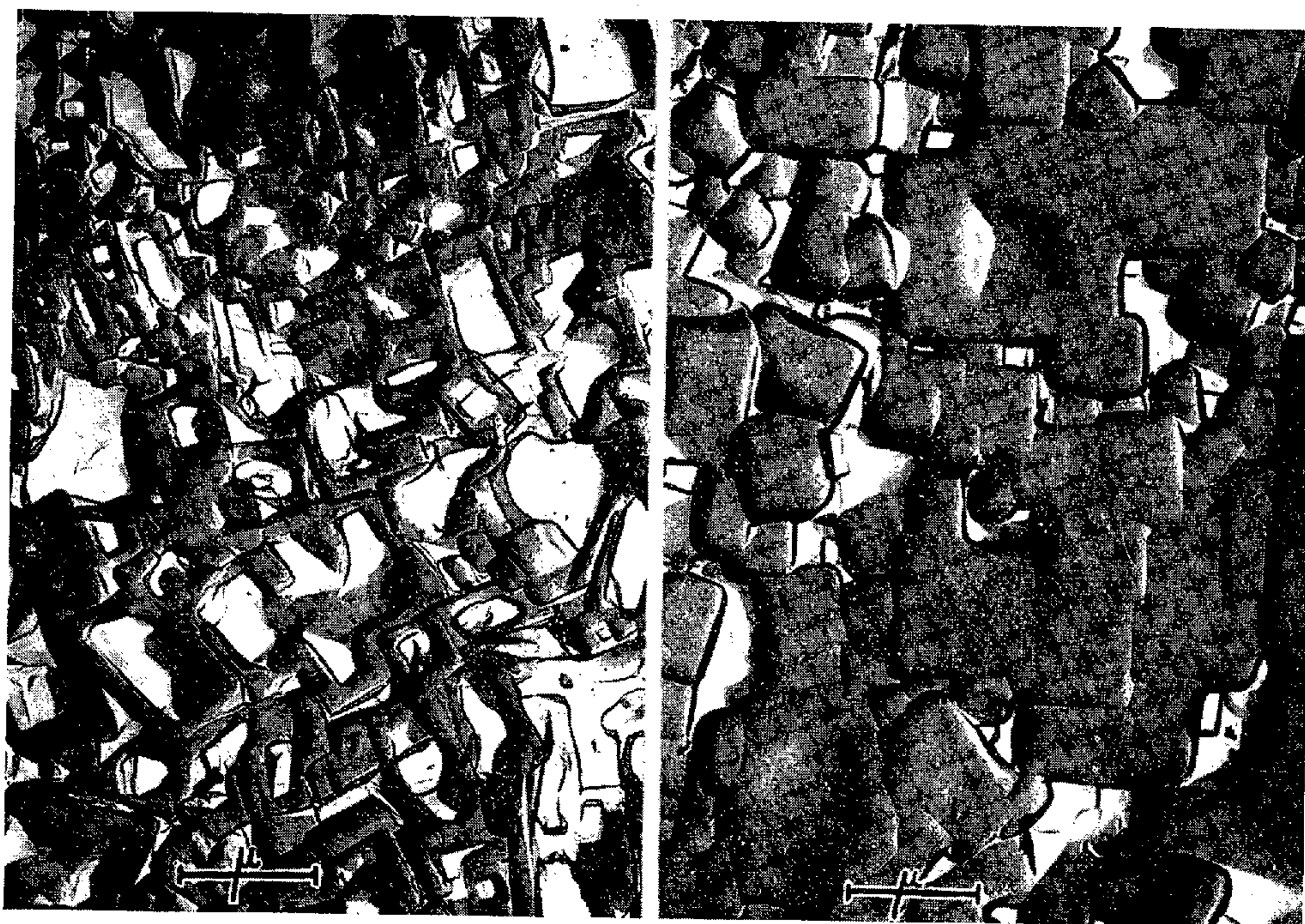


Fig. 1. Fig. 2.

Structure mosaïque de la région centrale du cristal.

Les quatre micrographies présentées (*fig.* 1 à 4) correspondent à des régions de plus en plus éloignées du centre. La figure 1 montre l'aspect qui caractérise la zone centrale trouble du cristal. La structure est fortement lacunaire et l'architecture fort désordonnée. Les lacunes de cristallisation très nombreuses ont des dimensions inférieures au micron. Elles sont de deux sortes : les cavités allongées entre les microcristaux et les cavités creusant ces derniers. Les plus grandes aux formes complexes résultent de la coalescence de plusieurs lacunes primaires. On notera que la juxtaposition des subindividus est souvent assez désordonnée avec une tendance

à donner des lignes courbes. La figure 2 correspond à une partie plus externe où le parallélisme entre les éléments cristallins de la mosaïque apparaît plus nettement, les subindividus sont des blocs plus compacts et les lacunes de cristallisation jouent un rôle moins important dans une architecture plus dense. La figure 3 montre une architecture cristalline

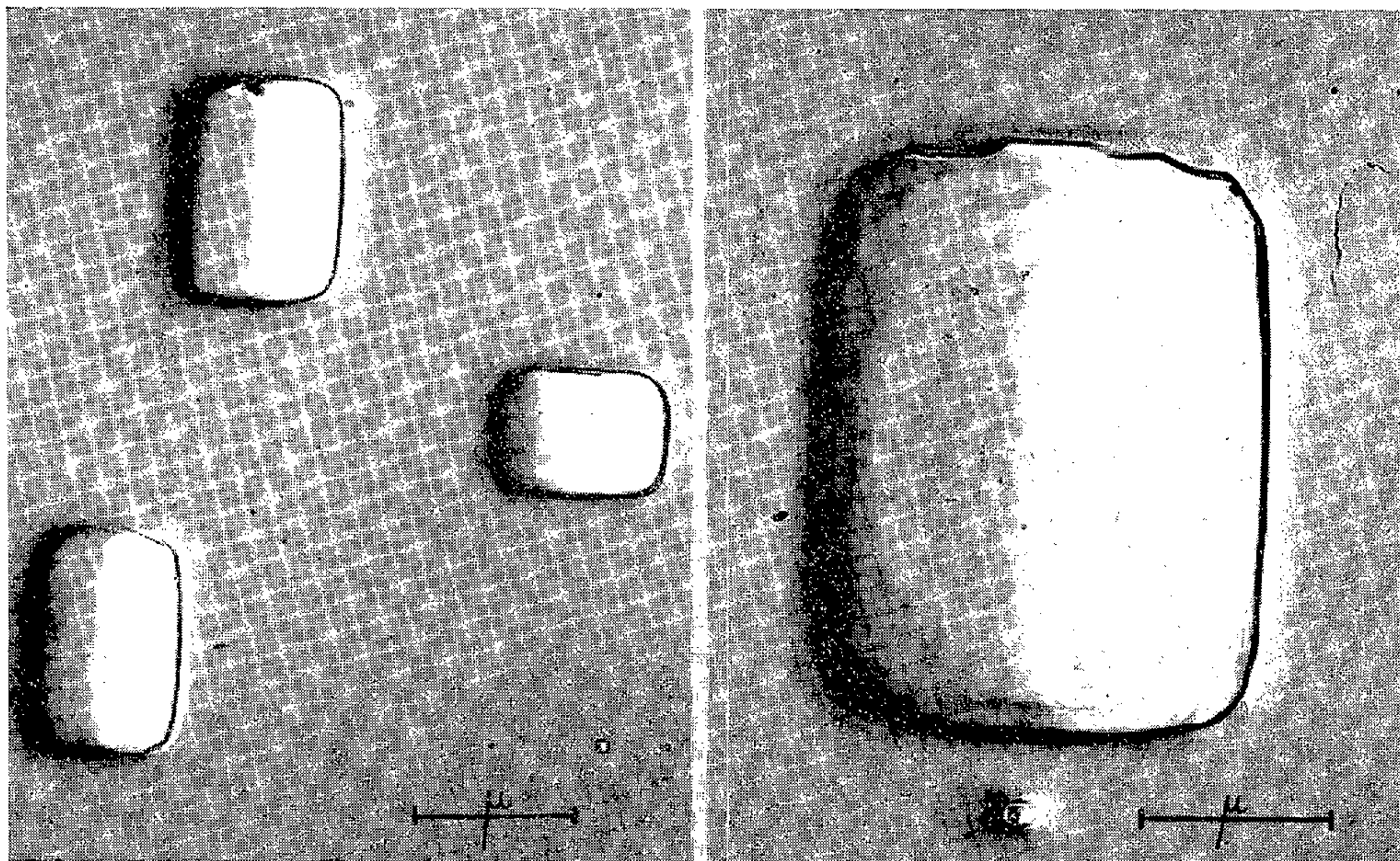


Fig. 3. Fig. 4.
Lacunes de cristallisation dans la partie externe du cristal.

beaucoup plus parfaite. Pour être moins nombreuses, les lacunes sont plus grandes et apparaissent comme de véritables « cristaux négatifs » au parallélisme bien réglé. La figure 4 fait apparaître un cristal négatif choisi parmi les rares cavités de la partie périphérique limpide du cristal étudié. Mesurant près de 4 μ de plus grande dimension cette cavité aurait pu être facilement identifiée comme telle sous le microscope ordinaire, mais celui-ci n'aurait pas permis d'observer les fines facettes qui compliquent son faciès, témoignant que l'équilibre parfait n'a pas été pleinement réalisé entre la saumure emprisonnée et le cristal.

(1) G. Deicha, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson, Paris, 1955.
(2) G. Deicha et C. Sella, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1774; C. Sella et G. Deicha, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2796.
(3) G. Deicha, *Bull. trim. Inform. B. R. G. M.*, n° 47, 1960, p. 1; *voir* aussi *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1155.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Sorbonne, Paris*
et *Laboratoire de Microscopie électronique, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur le Lias inférieur et moyen de la région de Privas (Ardèche).* Note de MM. **Serge Elmi** et **René Mouterde**, présentée par M. Gaston Delépine.

L'Hettangien marno-calcaire très épais (près de 100 m) a donné sept niveaux d'ammonites. La présence du Sinémurien, naguère discutée, est bien établie paléontologiquement. Carixien et Domérien sont présents.

La stratigraphie du Lias inférieur et moyen de la région de Privas n'a pas été précisée depuis les travaux des auteurs du siècle dernier, J. Fournet (1), T. Ebray (2) et C. Ledoux (3), qui avaient reconnu les principales divisions lithologiques. Aucune étude de détail n'a été publiée sur ce sujet et la présence du Sinémurien aux environs de Privas fut même mise en doute par F. Roman (4). La découverte de faunes bien repérées nous a permis d'établir une stratigraphie plus détaillée.

Les formations liasiques affleurent surtout dans les ravins profonds descendant depuis le socle cristallophyllien au Nord jusqu'à la rivière de l'Ouvèze au Sud. Près de Privas et de Coux, nous avons reconnu la succession suivante :

1. *Hettangien.* — *a.* Dans le secteur étudié, la base de l'étage n'est visible qu'en de rares points. Au Nord de Coux, dans le lit du ruisseau des Veilles près du hameau de Prachy, nous avons observé des calcaires cristallins et organogènes. Ils correspondent aux faciès associés aux calcaires oolithiques de l'Hettangien inférieur mis en évidence près d'Aubenas par R. Mouterde (5). Aux environs de Chamée (ravin des Mines), ces calcaires cristallins sont surmontés par des calcaires argileux noirs à débit noduleux qui nous ont livré *Psiloceras psilonotum* (Qu.).

b. La partie moyenne de l'étage (zone à *Alsatites liasicus*) est bien exposée dans la partie la plus encaissée du ruisseau de Chou à 1 km à l'Ouest de Chamée. Il s'agit de calcaires argileux noirâtres en bancs minces séparés par des niveaux de marnes (16,50 m). La faune est riche en lamellibranches; les céphalopodes, assez abondants, ont permis d'établir pour la première fois en Ardèche une succession biostratigraphique de la zone à *A. liasicus*; de bas en haut :

— niveau à *Waehneroceras portlocki* (Wr.) (environ 4 m);

— niveau à *Alsatites laqueus* (Qu.) très abondant (1,50 m);

— niveau à *A. liasicus* (d'Orb.) (3 m);

— niveau à *A.* gr. *hadroptychus* (Wr.) (8 m). Il se termine par un banc de calcaire à entroques.

c. L'Hettangien supérieur (zone à *Schlotheimia angulata*) montre deux ensembles lithologiques qui sont, de bas en haut :

— calcaires argileux noirs avec quelques niveaux marneux (26 m). A la base existent des intercalations de calcaire à polypiers isolés. Ce

premier ensemble est bien développé sur les pentes dominant le ruisseau de Chou. Nous y avons reconnu deux niveaux à *Schlotheimia*;

— calcaire noir à patine rousse et à débit en plaquettes alternant avec des calcaires à débit noduleux. Ils sont visibles sur toute leur épaisseur (25 m) dans le ruisseau des Veilles. Ils n'ont donné aucune ammonite mais ils sont surmontés par des couches datées de la base du Sinémurien (zone à *Primarietites rotiformis*); pour cette raison, nous les rattachons à l'Hettangien supérieur.

2. *Sinémurien. Lotharingien. Carixien.* — Les formations hettangiennes sont recouvertes par des calcaires cristallins, parfois crinoïdiques, contenant de nombreux niveaux de chailles et, localement, des traînées de pyrite. La position de ces calcaires cités par les anciens auteurs ne fut jamais établie avec précision. Dans les ruisseaux des Veilles et du Mézayon, nos récoltes d'ammonites ont permis de caractériser le Sinémurien et le Carixien avec les divisions suivantes :

a. Sinémurien inférieur (30 m) : Les couches de base, riches en gryphées, sont bien datées dans le lit du Mézayon par *Charmasseiceras* aff. *ventricosum* (Sow.). Dans le ruisseau des Veilles, nous avons récolté *Primarietites* cf. *rotiformis* (Sow.) à 10 m au-dessus de la base et, au sommet, *Coroniceras* cf. *bucklandi* (Sow.). Nous n'avons pas pu caractériser paléontologiquement la zone à *Arnioceras semicostatum*.

b. Sinémurien supérieur = *Lotharingien* (5-6 m) : Il présente la succession suivante :

1° à la base : niveau à *Asteroceras* (ruisseaux des Veilles et du Mezayon);

2° à 2,40 m de la base : nombreux *Arnioceras* (ruisseau des Veilles et pont de la route N. 104 sur le Mézayon);

1° et 2° correspondent à la zone à *Asteroceras obtusum*;

3° à 2,50 m du sommet (ruisseau du Mézayon) : *Oxynoticeras subguibalianum* Pia indique un lotharingien élevé.

c. Le *Carixien* (25 m) est constitué par des calcaires à nombreuses chailles plus ou moins alignées dont l'âge n'était pas encore connu. A la base, un niveau à fossiles phosphatés contient *Cirpa fronto* (Qu.) et *Furcirhynchia* sp., association de rhynchonelles qui marque la limite Lotharingien-Carixien. La partie supérieure se charge progressivement en grains de quartz et la limite avec le Domérien ne peut être établie de façon certaine.

3. Le *Domérien*, formé de grès à ciment calcaire plus ou moins développé, contient localement des concrétions siliceuses et quelques intercalations glauconieuses. Les brachiopodes sont fréquents (la Jaubernie au Nord de Coux, le Ranc à l'Est de Privas); *Quadratirhynchia crassimedia* Buck. et *Homeorhynchia acuta* (Sow.) indiquent la présence de Domérien supérieur. Ces grès sont surmontés par des calcaires détritiques noirs datés du Toarcien [6].

Les faunes que nous venons de citer donnent donc un cadre stratigraphique relativement précis qui permet de suivre les variations de faciès et d'épaisseur vers l'Ouest.

A Flachères, hameau de Veyras; l'ensemble de l'Hettangien ne mesure plus que 50 m. Il est bien daté par *Psiloceras psilonotum* (Qu.) et *Schlotheimia* gr. *angulata* (Schl.). L'ensemble Sinémurien-Carixien mal daté ne dépasse pas 10 m; il est surmonté par un Domérien très détritique avec *Quadratirhynchia crassimedia* Buck.

A 1 km au Nord-Ouest, près de la ferme des Champs, la réduction est bien plus forte, le Toarcien reposant sur les calcaires de la base de l'Hettangien. Au col de l'Escrinet, tout le Lias manque (6) : il ne réapparaît sur le versant méridional qu'à partir de la Conchy et il s'épaissit rapidement en direction d'Aubenas (5).

(1) J. Fournet, *Ann. Soc. Agricult. Sc. Lyon*, (1), 6, 1843, p. 1-35.
(2) T. Ebray, *Bull. Soc. géol. France*, (2), 21, 1864, p. 363-382, 4 fig.
(3) C. Ledoux, *Étude sur les terrains triasique et jurassique et les gisements de minerai de fer du département de l'Ardèche*, 1868.
(4) F. Roman, *Actual. scient. indust.*, no 1090, 1950.
(5) R. Mouterde, *Mém. Bur. Rech. géol. min.*, 4, 1961, p. 850.
(6) S. Elmi, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 507.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon* et *Laboratoire de Géologie, Facultés catholiques, Lyon.*)

GÉOPHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Étude sur modèles réduits des phénomènes de polarisation provoquée.* Note (*) de M. **Jacques Roussel**, transmise par M. Jean Coulomb.

Les phénomènes de polarisation provoquée sont très complexes car leur nature est mal connue et ils font intervenir de nombreux paramètres : temps d'injection du courant, différence de potentiel primaire d'excitation, état granulométrique et nature du minerai, résistivité de l'encaissement, etc. Une étude expérimentale systématique, sur modèles réduits, a été entreprise et les résultats, encourageants pour les applications futures à la prospection, sont résumés dans la présente Note.

Les méthodes classiques de prospection électrique sont inefficaces quand il s'agit de gîtes métallifères dont la minéralisation est disséminée. C. Schlumberger [1] avait cependant montré dès avant 1920 qu'on pouvait provoquer une polarisation artificielle (P. P.) de tels gisements en faisant circuler dans le sol, à l'aide de deux électrodes A et B d'injection, un courant continu intense et prolongé. Après coupure de ce courant, le gîte ainsi polarisé se décharge plus ou moins rapidement et le prospecteur peut mettre en évidence ladite polarisation en enregistrant la différence de potentiel (d. d. p.) transitoire qui se manifeste entre deux électrodes M et N de mesure. Schlumberger avait reconnu que ces phénomènes pouvaient être mis à profit en prospection, mais il n'en poursuivit pas plus loin l'étude, étude dont la difficulté réside à la fois dans la faible amplitude des d. d. p. de P. P. et dans leur caractère transitoire.

Encouragé par diverses tentatives étrangères récentes de fonder une méthode régulière de prospection, minière et hydrologique, sur ce phénomène de P. P., je me suis proposé aussi d'élaborer et de mettre au point une semblable technique de prospection. J'ai estimé qu'il convenait en premier lieu d'étudier le mieux possible, dans une expérimentation systématique sur modèles réduits, toutes les circonstances du phénomène.

Les gîtes en réduction sont installés dans une cuve de 400 l environ. Outre le circuit d'injection de courant, le dispositif de mesure se compose de deux électrodes M et N impolarisables, d'un galvanomètre dont les déviations sont enregistrées graphiquement par suiveur de spot, d'un potentiomètre pour les opérations de compensation et d'étalonnage, d'un réglage de sensibilité. J'injecte par A et B un courant continu I pendant un temps déterminé t_{AB} durant lequel je mesure la d. d. p. primaire V_{MN} entre M et N. Puis, j'ouvre le circuit AB et je ferme le circuit MN. Le suiveur de spot enregistre alors la courbe d'évolution de la P. P. en fonction du temps. La durée d'injection ainsi que l'origine des temps (instant de coupure du courant) sont enregistrées avec précision. Je choisis, sur les courbes de décharge, l'instant t_{MN} auquel se rapportera la lecture ($t_{MN} = 1$ s par exemple), et qui restera le même dans toute la série d'expériences. Je peux ainsi étudier, en fonction d'un certain

nombre de facteurs, la variation de cette d. d. p. bien déterminée. Il m'a paru utile de faire intervenir un autre paramètre, la polarisabilité que je définis, pour un instant t_{MN} donné, par le rapport : $m = V_{P.P.}/V_{MN}$. Cette polarisabilité m est une constante caractéristique d'un milieu polarisable, une fois qu'on a précisé les valeurs de I et de t_{AB}. Dans la technique utilisée, je mesure simultanément, pour un milieu homogène, la polarisabilité m et la résistivité $\rho = K\,(V_{MN}/I)$ où K est une constante géométrique du quadripôle A. B. M. N.

L'étude de nombreux modèles formés de sable contenant des particules minéralisées, peut se résumer de la façon suivante :

1° La d. d. p. de P. P. est de même sens que la d. d. p. primaire. Elle est fortement influencée par la durée t_{AB} d'excitation, surtout au cours des premières minutes d'injection du courant. $V_{P.P.}$ est une fonction croissante de t_{AB}, qui tend asymptotiquement vers une limite. On constate en même temps un allongement de la courbe de décharge. Le phénomène rappelle un peu, dans ses grandes lignes, le mécanisme de charge et de décharge d'un accumulateur.

2° On peut définir un certain domaine à l'intérieur duquel la d. d. p. de polarisation est proportionnelle à la d. d. p. primaire.

3° L'amplitude de la P. P. dépend, de façon sensible, de la résistivité du milieu encaissant, et elle varie dans le même sens. Il semble qu'il soit plus aisé de détecter le minerai quand son encaissement est plus résistant.

4° L'état granulométrique du minerai intervient également. Les minerais conducteurs en masse sont polarisables, mais les minerais disséminés sont doués d'une polarisabilité encore plus intense. Cette remarque offre de nouvelles possibilités pour la prospection de gîtes de sulfures dépourvus de continuité électrique, par conséquent mauvais conducteurs, et difficiles à prospecter électriquement par les méthodes classiques.

5° Pour ce qui est de la nature du gîte à détecter, il apparaît que les sulfures, d'une façon générale, sont décelables par P. P. Pyrite et galène présentent les effets les plus intenses. Même la pechblende et le wolfram paraissent susceptibles d'être prospectés par P. P.

J'ai vérifié, par ailleurs, qu'un sable, qu'une roche quelconque, quoique dépourvus de minéralisation, pouvaient présenter des effets parfois intenses de polarisation. Dans de tels milieux, le facteur résistivité contrôle de très près l'intensité du phénomène. Ce fait conduit à chercher des critères pour distinguer entre cet « effet normal » de polarisation et la P. P. d'une formation minéralisée.

Dans tous les cas étudiés, toutes les courbes de dépolarisation sont bien représentées, en première approximation, par une expression de la forme $P = A_1 \exp(-/\tau_1) + A_2 \exp(-/\tau_2)$, quand il s'agit de temps de décharge de 1 s à plusieurs minutes après l'instant de coupure d'un

échelon de tension. La plus petite des constantes de temps, τ_1, est liée essentiellement à des phénomènes de polarisation de surface. Elle apporte certaines informations complémentaires sur la nature et la configuration granulométrique d'un gîte. La constante τ_2, très sensible à la durée d'injection, correspondrait à des processus plus lents de diffusion des électrolytes.

Lorsque la distribution des matériaux dans la cuve n'est pas homogène, *m* dépend de la position du quadripôle, de sa forme, de ses dimensions, de la structure du sous-sol. On mesure alors une sorte de moyenne des polarisabilités des parties du sous-sol intéressées par le courant, une « polarisabilité apparente ». Les variantes de prospection P. P. sont alors semblables à celles des méthodes électriques classiques; si l'on opère avec un quadripôle de longueur fixe, qu'on déplace d'un seul bloc, on établit des profils et des cartes de polarisabilité apparente; si l'on augmente la longueur du dispositif, tout en laissant son centre fixe, on peut réaliser des sondages de polarisabilité apparente. J'ai effectué, selon ces deux techniques, plusieurs essais sur des modèles variés, représentant des gîtes à minéralisation disséminée et sur lesquels l'anomalie de résistivité était pratiquement indécelable. Dans tous les cas l'anomalie de P. P. fut parfaitement mise en évidence.

En fin de compte, les résultats de ces premiers essais de prospections en cuve semblent encourageants quant aux possibilités réelles de la méthode. Ils ont permis d'établir un projet rationnel d'appareillage nécessaire pour passer au stade de la prospection de gîtes en place, à minéralisation disséminée. Dès à présent, j'ai pu construire un groupe électrogène mobile spécial, d'une puissance de 10 kVA, et envisagé l'utilisation d'un dispositif de mesure approprié utilisant une technique d'accumulation.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) C. SCHLUMBERGER, *Étude sur la prospection électrique du sous-sol*, chap. VIII, Gauthier-Villars, Paris, 1920.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

AÉRONOMIE. — *Propagation des ondes. Prodiffusion troposphérique.* Note (*) de MM. **Jacques Arsac**, **Real Tremblay** et **Jean-Claude Simon**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que les inhomogénéités de l'atmosphère sont responsables de la propagation des ondes hertziennes au delà de l'horizon. Faisant abstraction de toute hypothèse sur la structure de l'atmosphère, nous supposerons seulement que le phénomène fondamental est une déformation des fronts d'ondes issus de l'émetteur par la variation de chemin optique due à des hétérogénéités d'indice, tout phénomène d'absorption pouvant être négligé. On peut interpréter ces déformations supposées petites par l'existence d'un spectre d'ondes planes se propageant dans toutes les directions et susceptibles par conséquent d'atteindre le récepteur. Leur composition en amplitude et phase détermine l'amplitude du champ reçu.

Appelant : $\gamma_1(x, y, z)$ le champ créé par l'antenne émettrice E en un point M; $\gamma_2(x, y, z)$ le champ qu'y créerait l'antenne réceptrice R fonctionnant en émetteur; $\delta(x, y, z, z_0)$ le trajet optique (en milieu homogène) de l'émetteur à M, puis au récepteur; $\Delta(x, y, z)$ une fonction caractéristique de l'atmosphère sur les trajets EM et RM :

$$\text{(1)} \qquad E(R) = \iiint \gamma_1(x, y, z)\, \gamma_2(x, y, z)\, jk\, \Delta(x, y, z) \exp(-jk\delta)\, dv.$$

Ces caractéristiques du champ reçu dépendent de la géométrie du système par δ; des antennes émettrices et réceptrices par γ_1 et γ_2; de la structure de l'atmosphère par Δ.

Il y a lieu de considérer trois cas particulièrement importants.

A. Les inhomogénéités de l'atmosphère présentent un caractère stationnaire et ont les mêmes propriétés statistiques en tout point du volume commun aux deux faisceaux d'antennes (domaine où $\gamma_1\gamma_2 \neq 0$).

B. Il existe dans l'atmosphère une couche horizontale privilégiée où règnent des fluctuations d'indice, et dont l'épaisseur est inférieure à celle du volume commun.

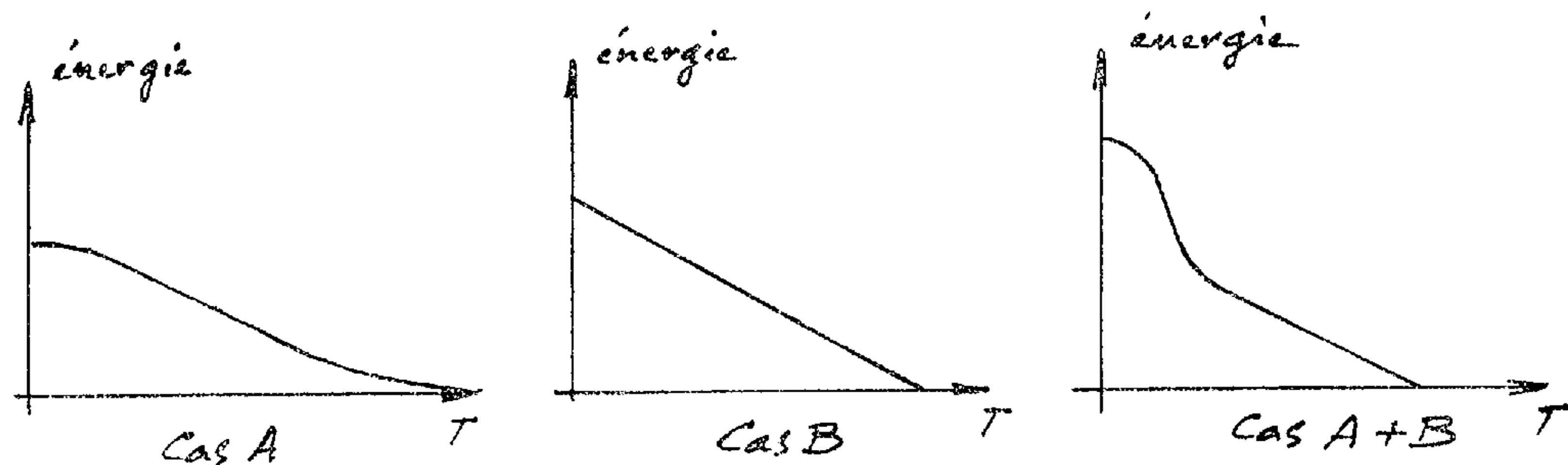
C. Les inhomogénéités sont encore localisées dans une couche, mais dont l'épaisseur est négligeable.

Variations du signal en fonction de la fréquence. — On les met en évidence en intégrant (1) sur des surfaces à chemin optique constant, qui sont pratiquement des plans horizontaux.

Il apparaît ainsi :

— Dans le cas A : le spectre de puissance des fluctuations a une partie centrale sensiblement linéaire, et s'infléchit vers les extrémités. Il est entièrement déterminé par la géométrie du système.

— Dans le cas B : le spectre est linéaire, et dépend de l'épaisseur de la couche hétérogène.



Le rayon de corrélation en fréquence du phénomène (bande passante admissible de la transmission) est l'inverse du « temps » de coupure de ces spectres, nettement plus grand dans le cas B.

La superposition des phénomènes A et B peut donner une structure complexe avec deux segments de droite de pente différente.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus [*cf.* (1)].

Des mesures faites avec deux ouvertures de faisceau montrent que les résultats peuvent être du type A pour des faisceaux peu ouverts, et du type B pour des faisceaux plus ouverts, montrant bien que suivant les conditions, l'allure des résultats peut ne dépendre que des caractéristiques des antennes, ou au contraire faire apparaître une structure privilégiée de l'atmosphère.

Fluctuations dans le temps. — Elles sont liées aux mouvements de l'atmosphère. Il y a lieu de distinguer deux types de phénomènes. Ces mouvements désordonnés donnent un spectre indépendant de la géométrie du système [*cf.* (2)]. Par contre, un vent en altitude, actif par sa composante horizontale perpendiculaire à la direction joignant émetteur-récepteur, donne un spectre de fluctuation homothétique au spectre de puissance des variations en fréquence. Les résultats expérimentaux ont permis de confirmer ces résultats. En outre, l'utilisation de sondages météorologiques ont permis de montrer l'excellente corrélation entre la vitesse des vents mesurée et celle qu'on peut déduire de la comparaison des spectres de fluctuations en fréquence et dans le temps.

En conclusion, l'interprétation et la prévision des phénomènes de prodiffusion troposphérique peut s'effectuer sans avoir à faire d'hypothèse sur la nature des fluctuations d'indice dans l'atmosphère. C'est-à-dire qu'il n'est pas essentiel de décider si l'on a affaire à des sphères, des couches, ou autre modèle probablement éloigné de la réalité. Les homogénéités envisagées ont pour effet d'opérer une distorsion de la surface de phase d'une onde transmise. Il suffit de supposer qu'elles sont stationnaires sur de grandes dimensions ou au contraire limitées à une couche assez mince

pour décrire correctement les fluctuations du champ en fonction de la fréquence. Il suffit de savoir que les mouvements de l'atmosphère sont purement désordonnés, ou au contraire dus à un vent uniforme, pour décrire les fluctuations dans le temps, et dans ce dernier cas, elles sont décrites par les mêmes lois que les fluctuations en fréquence.

La mise au point de ces idées physiques doit faire l'objet d'une prochaine publication dans les *Annales de Radioélectricité*.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) V. Biggi, F. du Castel, J.-C. Simon, A. Spizzichino et J. Voge, *Ann. Téléc.*, 15, novembre-décembre 1960, p. 11-22.

(2) J. Arsac et J.-C. Simon, *Onde électrique*, 37, n° 362, 1957, p. 495.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure et ontogenèse de la paroi mégasporale* d'Encephalartos poggei *Ascherson*. Note de (*) M. **Jean-Louis De Sloover**, transmise par M. Pierre Martens.

La paroi mégasporale d'*Encephalartos poggei* comporte une sexine, formée de pilums parfois capités au sommet et ramifiés à la base, une nexine mince et homogène, une intine couverte finalement d'une cuticule. L'exine est séparée de l'intine par disparition d'une couche pectique intermédiaire, la médine. Ces feuillets se différencient par voie centripète.

Dans un travail précédent [1], nous avons attiré l'attention sur la formation des parois au cours de la mégasporogenèse chez *Encephalartos poggei*. En attendant la publication d'une documentation originale dans *La Cellule*, la présente Note préliminaire, illustrée seulement d'une figure schématique, donne les principaux résultats de la suite logique de cette étude. La structure de la paroi mégasporale d'*Encephalartos poggei* a été comparée de près à celle des parois polliniques.

La paroi mégasporale de la plupart des Cycadales est épaissie et structurée. Thomson [2] la décrit double : une exospore subérisée et fibrillaire et une endospore composée, de l'extérieur à l'intérieur, de subérine, de cellulose et de pectine. Chez *Dioon*, selon Chamberlain [3], l'exospore serait formée de bâtonnets capités.

Chez *Encephalartos poggei*, la paroi mégasporale, entourant un sac coenocytique encore extrêmement jeune, comporte déjà deux feuillets dont l'externe est, dès lors, formé de bâtonnets minuscules et très serrés, colorables par le noir Soudan, l'interne étant homogène et pectique (*fig.* 1). A des stades plus précoces (moins de 64 noyaux libres), la paroi est mince, apparemment simple, et les colorations ne sont guère instructives. Il ne nous est donc pas possible de déterminer si les deux feuillets apparaissent simultanément ou successivement.

L'épaisseur de la paroi augmente, le feuillet externe dépassant l'autre en importance. En même temps, la surface de la paroi s'agrandit (le prothalle croît en volume), mais les bâtonnets restent proches car leur diamètre augmente (*fig.* 2).

Durant le stade cellulo-alvéolaire du prothalle, le feuillet interne se différencie (*fig.* 3). Sa partie externe (C 3), contre la base (C 2) des bâtonnets (C 1), s'imprègne de sporopollénine comme les bâtonnets eux-mêmes. L'autre moitié (C 4) reste pectique. A l'intérieur, se dépose une nouvelle pellicule (C 5), résultat du cloisonnement prothallien. C'est la paroi externe des cellules endospermiques, qui restera toujours cellulosique. Elle est en continuité avec les parois radiales (pr) du prothalle.

Les bâtonnets croissent en hauteur et leur allure devient moins régulière (*fig.* 4). La paroi continue de s'étendre, pour contenir le prothalle en recloisonnement péricline, et l'écart d'un bâtonnet à l'autre s'accentue.

Les bases des bâtonnets semblent s'être fragmentées : chacune d'elles est formée de nombreux pieds (2 à 7). En vue de profil, ces derniers sont peu visibles, la couche C 3 étant bordée, à l'extérieur, d'un halo (h) très net. Entre-temps, le feuillet pectique résiduel C 4 a disparu, libérant C 5 des autres couches. Ces dernières atteignent au maximum 8 μ, dont les bâton-

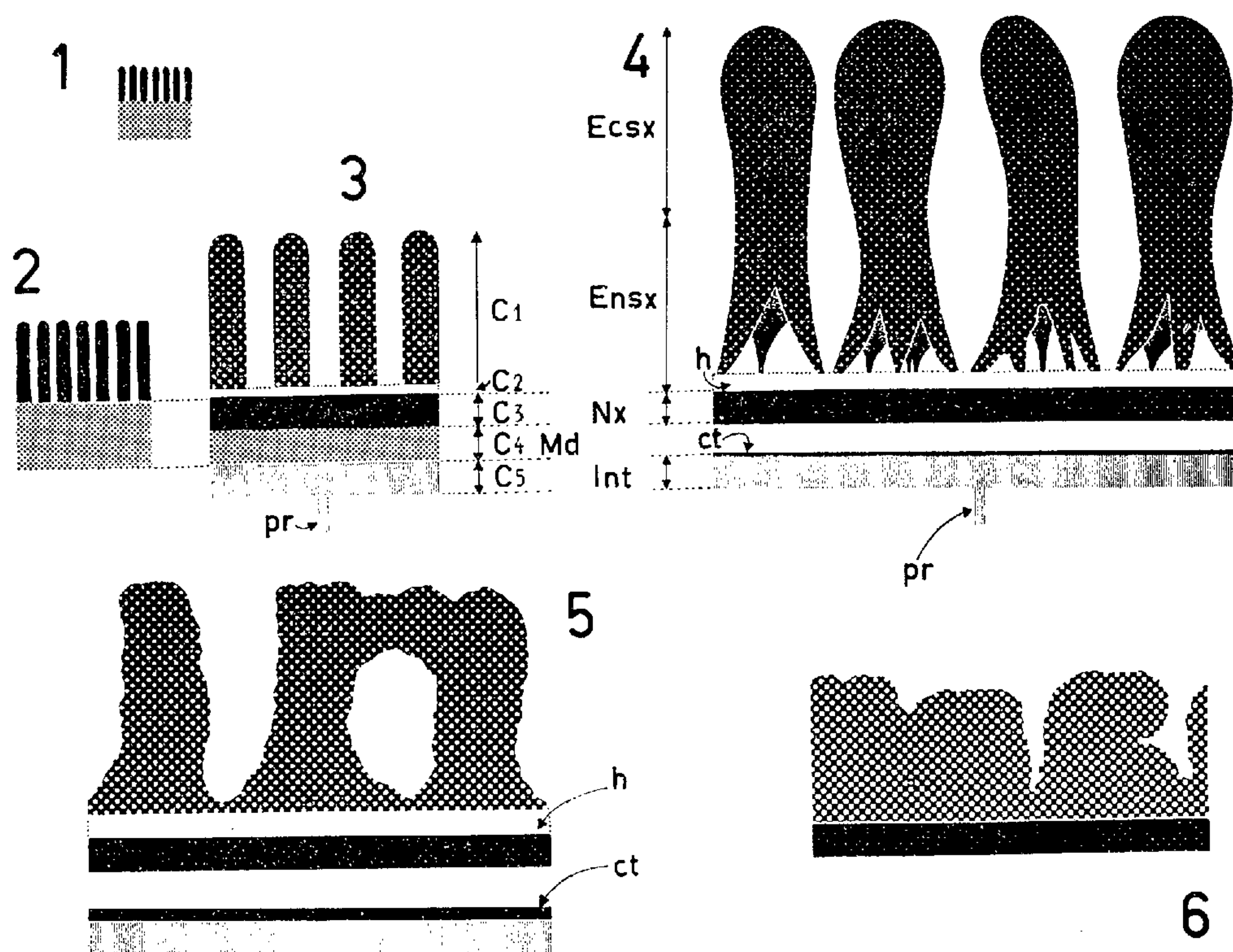


Schéma de la structure et de l'ontogenèse de la paroi mégasporale d'*Encephalartos poggei* Asch. Les coupes de la paroi, à différents stades, sont orientées de même : l'intérieur de la paroi, contre le sac embryonnaire, est au bas de la figure. Ecsx, ectosexine; Ensx, endosexine; Nx, nexine; Md, médine; Int, intine; h, halo; ct, cuticule; pr, paroi radiale du prothalle.

1-2, paroi d'un sac coenocytique; deux feuillets; 3, pendant le stade cellulo-alvéolaire du prothalle; feuillet interne primitif différencié en deux couches; à l'intérieur, apparition d'un nouveau feuillet (C 5); 4, pendant le recloisonnement du sac embryonnaire; fragmentation de la base des bâtonnets; disparition de la couche pectique résiduelle; dépôt d'une cuticule sur C 5; 5-6, dégénérescence de la paroi, dans l'ovule âgé; écrasement et coalescence des bâtonnets; épaississement de la cuticule sur l'intine. A la figure 6, l'intine n'est plus représentée.

nets occupent la majeure partie. La paroi externe des cellules endospermiques (C 5) s'est couverte d'une cuticule (ct) qui s'épaissit progressivement.

Par la suite, la paroi est écrasée entre l'endosperme bourré de réserves amylacées et le nucelle (*fig.* 5). Les bâtonnets s'aplatissent, leurs bases ramifiées, plus fragiles sans doute, cédant les premières. Ils deviennent

irréguliers, leurs têtes pouvant se souder latéralement en un toit. Puis ils forment une couche de plus en plus homogène à la base de laquelle le halo a finalement disparu (*fig.* 6). Il s'aggrège parfois à la paroi écrasée des matières étrangères, qui semblent finalement en faire partie et la font croire fort épaissie. Ce n'est plus qu'un stade de décrépitude de la paroi mégasporale.

Abstraction faite de la cuticule, qu'on considérera comme une protection ultérieure de l'endosperme après isolement des autres couches, la formation de la paroi mégasporale est centripète : la couche formée de bâtonnets est différenciée la première; C 3 se différencie ensuite aux dépens du feuillet homogène primitif dont il subsiste C 4 qui ne se modifie pas; la couche C 5 se dépose la dernière, à l'intérieur. Les bâtonnets eux-mêmes semblent posséder une croissance centripète : c'est par leurs bases (C 2) moins différenciées qu'ils grandiraient, comme l'indiquent les colorations et l'apparition des ramifications.

Suivant Thomson [2], nos couches C 1 + C 2 forment l'exospore, C 3 + C 4 l'endospore; C 5 + sa cuticule seraient la paroi externe des cellules prothalliennes et leur cuticule.

L'homologie étant classique entre le sac embryonnaire des Phanérogames et le grain de pollen, il est utile de voir si la structure de la paroi mégasporale ressemble à celle des parois polliniques. Suivant la terminologie d'Erdtman [4], nos couches C 1 + C 2 représentent la sexine et les bâtonnets correspondent aux pilums; leurs sommets, parfois capités ou unis en un toit, correspondent à l'ectosexine; leurs bases forment l'endosexine; la couche homogène sporopollénique C 3 est la nexine qu'on ne peut, ici, diviser en ecto et endonexine; C 5 correspond à l'intine.

La couche pectique résiduelle C 4 est la médine, suivant la terminologie de Saad [5].

A un même stade d'évolution, la variation d'épaisseur de la paroi mégasporale est importante et d'autant plus forte que l'ovule est plus âgé. C'est la taille des pilums qui conditionne l'épaisseur de la paroi. Celle-ci est la plus forte au sommet de l'ovule.

Par suite de l'énorme accroissement de surface de la paroi mégasporale, dû à la croissance prothallienne, les pilums s'écartent. Mais leur nombre reste constant. Les vues de profil montrent que tous ont la même taille et l'on n'en voit jamais de jeunes s'insinuant entre les vieux.

(*) Séance du 23 juillet 1982.

[1] De Sloover, *La Cellule*, 62, 1961, p. 105.

[2] Thomson, *Univ. Toronto Stud. Biol. Ser.*, 4, 1905.

[3] Chamberlain, *Bot. Gaz.*, 42, 1906, p. 321.

[4] Erdtman, *Pollen Morphology and Plant Taxonomy, Angiosperms*, 1952, p. 18.

[5] Saad, *Grana palyn.*, 3, 1961, p. 109.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Département cytologique et botanique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de l'émission de gaz carbonique par le Chou de Milan au cours du refroidissement au-dessous de son point de congélation, avec ou sans gel, puis du réchauffement à la température ordinaire.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Le Saint**, présentée par M. Raoul Combes.

L'émission de gaz carbonique par le Chou de Milan diminue au cours du refroidissement. En cas de gel, on observe une brève augmentation au moment où cesse la surfusion, puis la production de gaz carbonique s'annule ou reste faible selon que le gel est mortel ou non. Au réchauffement, l'émission de gaz carbonique reprend immédiatement; les valeurs atteintes varient selon que la plante a supporté ou non la formation de glace.

Tout changement brusque de température pouvant provoquer des variations momentanées de l'intensité respiratoire, on n'effectue d'ordinaire les mesures qu'à température constante. C'est ainsi qu'a opéré Scholander [3] dans ses recherches sur la respiration de plantes de régions arctiques entre o et — 26°C. Il a cependant semblé intéressant de tenter d'apprécier d'une manière continue l'émission de gaz carbonique de plantes refroidies au-dessous de leur point de congélation, avec ou sans gel, puis réchauffées brusquement à la température initiale (18 à 20°).

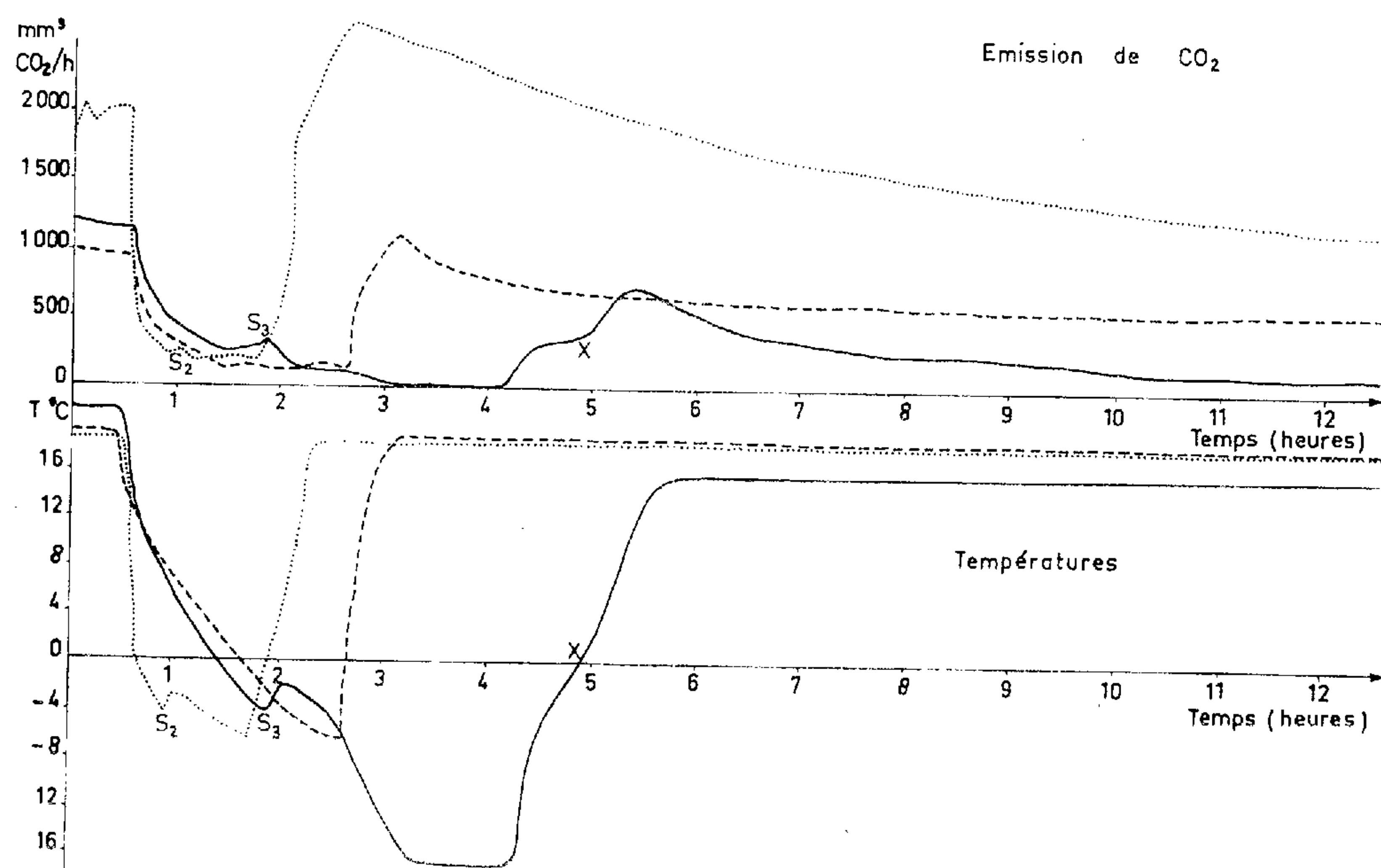
Le matériel utilisé, le Chou de Milan (variété Pontoise), a été récolté au stade 5-7 feuilles après avoir été entraîné à supporter une température de — 6° [2]. On n'a conservé que la partie supérieure de la tige avec son bourgeon terminal et trois feuilles, le reste de la plante étant éliminé. Le refroidissement a été obtenu en immergeant la chambre respiratoire renfermant la plante dans un bain thermostatique froid, et le réchauffement en la sortant du bain et en la laissant à la température de la pièce (18-20°). Les variations de température des plantes ont été suivies de manière continue avec des thermocouples et enregistrées à l'aide d'un potentiomètre. Les variations simultanées de l'émission de gaz carbonique ont été appréciées avec un analyseur-enregistreur à rayonnement infrarouge. Trois sortes d'expériences ont été faites que nous décrivons dans les paragraphes ci-dessous.

1. Refroidissement sans gel a — 6°. — Il est possible, en ralentissant le refroidissement, d'amener les plantes en surfusion à — 6°, puis de les réchauffer avant que cet état ne cesse. On observe alors que l'émission de gaz carbonique par la plante diminue jusqu'à un minimum atteint à la température de o° (courbes 1); cette intensité minimale se maintient, tandis que le refroidissement continue jusqu'à — 6°, sans variation sensible, la plante restant en surfusion à cette température.

Dès le début du réchauffement, l'émission de gaz carbonique augmente, dépasse légèrement le niveau d'équilibre primitif, puis y revient et ne décroît plus ensuite que très lentement, ainsi qu'il est normal pour une

plante coupée, en survie, à l'obscurité, sans alimentation en eau, dans un espace restreint. L'examen des plantes, 24 h après le réchauffement, montre qu'elles ont résisté au froid sans geler.

2. REFROIDISSEMENT AVEC GEL NON MORTEL (— 6°). — La surfusion cesse le plus souvent spontanément aux environs de — 4°. Les courbes d'émission de gaz carbonique (courbes 2) sont identiques aux courbes obtenues en cas de refroidissement sans gel jusqu'au moment où la surfusion cesse. Elles présentent alors un petit pic (S^2) indiquant qu'il se produit au début de la cristallisation une brusque et brève émission de gaz carbo-



——————— Courbes 1 : Refroidissement sans gel à — 6°;
.... » 2 : » avec gel non mortel;
——————— » 3 : » avec gel mortel.

S_2 et S_3 : Fin de la surfusion.
Poids frais des plantes : 1, 3,7 g; 2, 6 g; 3, 3,8 g.

nique, puis celle-ci continue à diminuer. L'émission de gaz carbonique qui accompagne le réchauffement est brusque et importante; le niveau d'équilibre initial est largement dépassé puis la courbe redescend à ce niveau et décroît très lentement. Après 24 h, on constate que la plante a survécu à la formation de glace dans ses tissus.

3. REFROIDISSEMENT AVEC GEL MORTEL (— 20°). — Les courbes obtenues (courbes 3) sont semblables dans leur première partie aux courbes données lorsque le gel n'est pas mortel. Mais après la cessation de la surfusion, on constate que l'émission de gaz carbonique va jusqu'à s'annuler. Au réchauffement cette émission reprend. La courbe présente pour la température de 0° un changement de pente X sans doute lié à la fusion de la glace formée dans la plante.

Ayant atteint un maximum qui est ici inférieur au niveau de l'équilibre initial, la courbe respiratoire descend ensuite, et en 24 h l'émission de gaz carbonique s'annule. On constate alors au dégel que la plante est infiltrée et morte.

Interprétation. — La chute rapide de l'émission de gaz carbonique au cours du refroidissement est due principalement à la diminution de l'intensité respiratoire qui devient minimale à 0°; elle est due aussi à l'augmentation de la solubilité du gaz carbonique dans les vacuoles (dans l'eau, celle-ci double de 18 à 0°) et à la diminution de la vitesse de diffusion de ce gaz.

Entre 0 et — 6°, *sans gel*, l'intensité respiratoire ne varie pas sensiblement; les échanges respiratoires sont très faibles. Dans ce cas le réchauffement produit des effets physiques inverses de ceux que produit le refroidissement.

S'il se forme de la glace, la brusque émission de gaz carbonique qui se produit lorsque cesse la surfusion a sans doute plusieurs causes. La cristallisation produit un réchauffement dont les effets sont inverses de ceux du refroidissement. Le gaz carbonique est d'autre part moins soluble dans la glace que dans les solutions aqueuses. De plus, au moment de la cristallisation, les gaz contenus dans les méats sont expulsés, les méats étant envahis par des liquides issus des cellules [observations microscopiques de Stuckey et Curtis (4) et de Geneves (1)].

Au froid, la plante gelée respire peu; la glace gêne probablement l'évacuation du gaz carbonique. L'émission peut devenir nulle mais dans ce cas on s'aperçoit au dégel que la plante est morte.

Les effets physiques du dégel et du réchauffement sont inverses de ceux du gel et du refroidissement.

Dans le cas où la plante survit, le surcroît de production de gaz carbonique dû à des échanges respiratoires s'ajoute au dégagement de gaz carbonique d'origine purement physique, ce qui explique probablement le dépassement du niveau initial qui précède le retour au régime normal.

Dans le cas où la plante meurt, le gaz carbonique libéré en faible quantité lors du réchauffement doit avoir comme principale origine les phénomènes physiques décrits ci-dessus (en particulier la diminution de solubilité dans les liquides réchauffés); il est en outre certain qu'un petit nombre de cellules survivent encore quelque temps bien que la plupart soient mortes.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) L. Geneves, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1436.

(2) A.-M. Le Saint, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1031.

(3) P. F. Scholander, W. Flagg, R. J. Hock et L. Ieving, *J. Cellular Comp. Physiol.*, 42, 1953, p. 1-56.

(4) Stuckey et Curtis, *Plant. Physiol.*, 13, 1958, p. 815-833.

(*Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S., Bellevue.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Conditions expérimentales conduisant à l'initiation et au développement de fleurs à partir de la culture stérile de fragments de tige de Tabac.* Note (*) de Mme **Danielle Aghion**, présentée par M. Raoul Combes.

Des fragments d'entrenœuds de hampe florale de Tabac, en culture stérile forment des boutons floraux *de novo*. La lumière qui semble indispensable permet sur le cal l'initiation de nombreux boutons qui peuvent successivement se développer en fleurs complètes et fructifier.

Nous avons précédemment montré (¹) que des fragments de tige de Tabac cultivés aseptiquement peuvent régénérer directement des boutons floraux à partir des tissus du cal qui se forme alors, si l'on utilise des fragments de tige prélevés dans la région de la hampe florale. Nous avons montré aussi que la tige de Tabac présente de bas en haut, un gradient croissant de propension à cette néoformation de boutons floraux.

Nous allons indiquer ici quelques particularités techniques et conditions expérimentales qui régissent cette propriété.

1. Le matériel initial. — *a. Importance des propriétés variétales vis-à-vis du photopériodisme.* — Le *Nicotiana Tabacum* race « Wisconsin 38 » utilisé dans nos expériences est un Tabac de jours longs préférant.

Deux espèces dont l'exigence vis-à-vis du photopériodisme est absolue, le *Nicotiana Tabacum* race « Maryland Mammoth » (de jours courts), et le *Nicotiana sylvestris* (de jours longs), ont été expérimentés dans les mêmes conditions de culture sans qu'on obtienne jamais la formation de boutons floraux.

b. Homogénéité des plantes cultivées. — Le contrôle des conditions d'éducation des plantes est important pour l'homogénéité et la régularité des réponses à attendre de ces expériences. L'utilisation d'un milieu minéral constant pour la culture : laine de verre et vermiculite, et de solutions nutritives minérales ainsi que l'emploi de la même photopériode (16 h) en serre, nous ont fourni un matériel homogène et des plantes vigoureuses dont les entrenœuds de la hampe florale sont très longs.

c. Choix des explantats. — Nous avions observé que des fragments de tige prélevés tout le long d'un Tabac en fleur obéissent, en culture stérile, à un gradient de propension à la floraison.

Il faut donc prélever les fragments à mettre en culture dans la région où le gradient de la propension considérée est maximal et ne varie plus; c'est-à-dire vers le haut de l'inflorescence.

Les expériences considérées ci-dessous ont intéressé exclusivement les cinq entrenœuds terminaux des hampes florales de Tabac race « Wisconsin 38 ». De la sorte, seules les parties de ces hampes comprises entre des ramifications florales sont utilisées. Chaque entrenœud est repéré par

sa position sur le Tabac entier et, après avoir été stérilisé, est coupé en fragments d'environ 0,6 cm de long; tous les fragments des entrenœuds de même ordre sont mêlés dans une boîte de Pétri stérile. Ils sont ense-

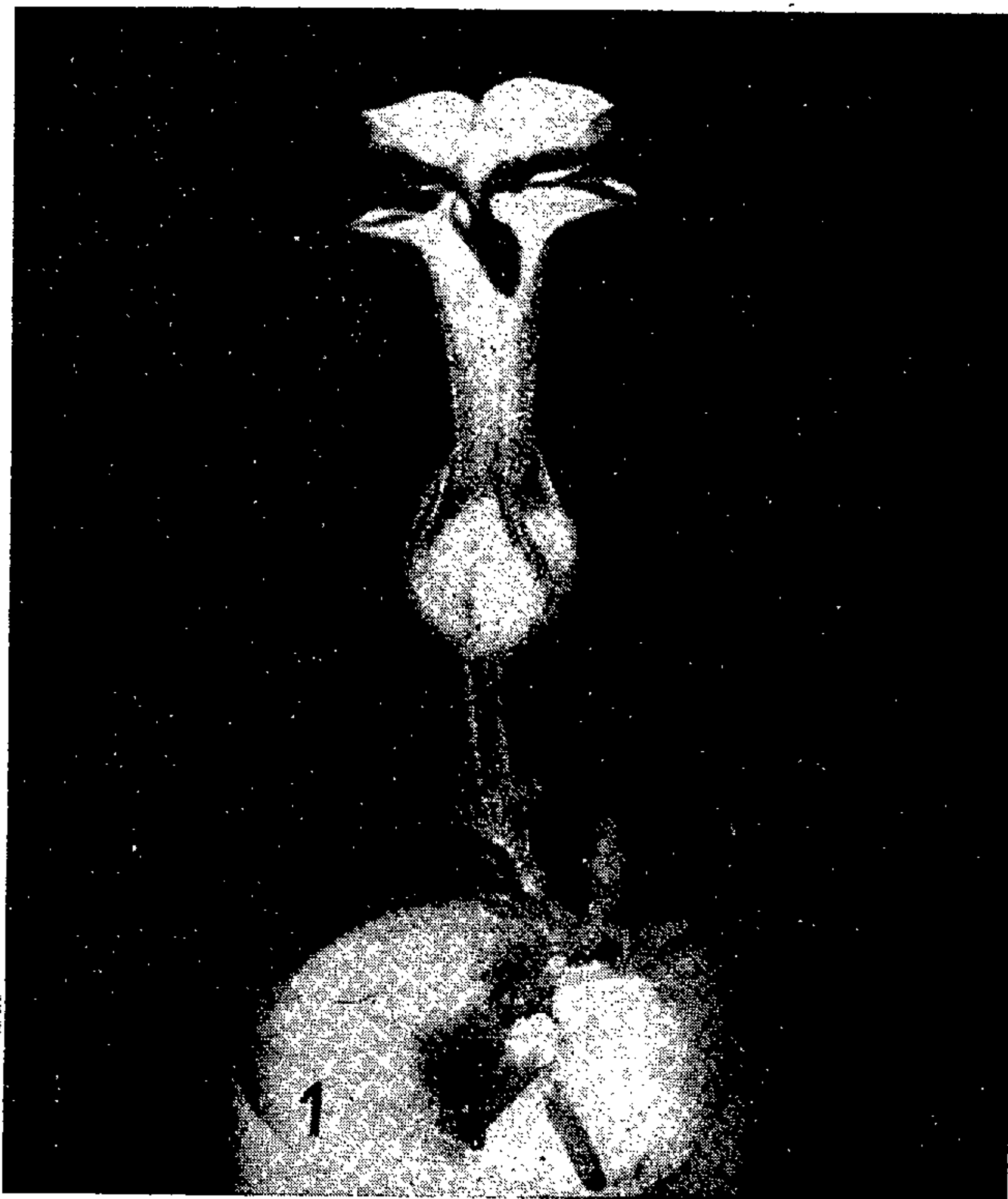


Fig. 1. — Fleur néoformée sur un fragment de hampe florale de *Nicotiana Tabacum* (Wisconsin 38).

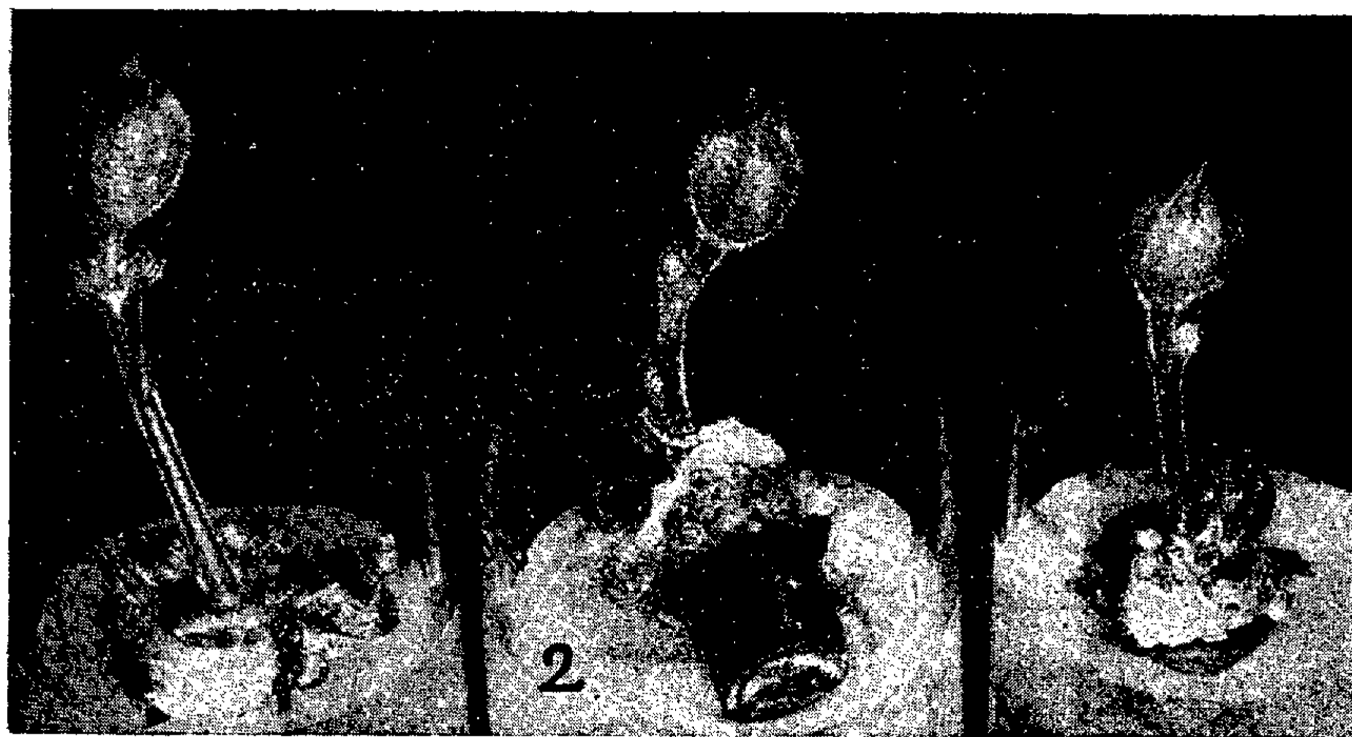


Fig. 2. — Le bouton le plus avancé empêche les autres de se développer. (Échelle : le diamètre des tubes est de 2,5 cm.)

mencés, chacun dans un tube de culture, couchés sur le milieu gélosé; le cal apparaît au pôle basal.

2. Le milieu de culture. — *Composition du milieu et conditions de la culture des fragments de hampe florale.* — Voici le milieu et les conditions qui nous ont permis d'obtenir un résultat optimal concernant le nombre de boutons floraux formés ainsi que le développement final des boutons.

Le milieu minéral est celui de Knop dilué deux fois, additionné des oligo-éléments de Berthelot, des vitamines B_1 (1 mg/l), acide nicotinique et pyridoxine (0,5 mg/l). La concentration des sucres employée est de 30 g/l au minimum et de 100 g/l au maximum; les sucres employés sont le glucose ou le saccharose.

Les tubes de culture sont exposés pendant 16 heures par jour à une lumière de 3 500 lx donnée par des tubes fluorescents et des lampes à incandescence. La température, variable mais assez élevée, dans nos expériences 18 à 28°C, ne semble pas trop affecter la culture.

3. Les conséquences de la technique et des conditions de culture. — *a. Conditions relatives à la prolifération et la néoformation.* — La prolifération du cal n'exige pas la lumière, mais sans lumière n'aboutit pas à l'organogenèse florale. Mais si, avec la lumière, l'organogenèse florale a été déclenchée, l'expression de la floraison peut se poursuivre largement ensuite même à l'obscurité.

Les sucres sont nécessaires à l'organogenèse florale; sur un milieu dépourvu de sucres, les néoformations observées sont végétatives (ce point important sera développé ultérieurement).

b. Conditions relatives à la formation de fleurs épanouies et à la fructification. — Dans nos premiers essais, nous n'avions obtenu que de très jeunes boutons. Nous parvenons maintenant à la fructification de fleurs complètes (*fig.* 1), grâce à l'emploi de l'ensemble des conditions techniques exposées plus haut.

c. Inhibition mutuelle et successive des ébauches florales. — Le jeune bouton le plus avancé empêche les autres de se développer (*fig.* 2); si la fleur formée alors ne fructifie pas, son abscission permet le développement d'un autre bouton, et ainsi de suite. Si une fleur fécondée fructifie, l'inhibition des jeunes boutons se poursuit.

(*) Séance du 23 juillet 1982.

(1) P. Chouard et D. Aghion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3864.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'activité déshydrogénasique de la fraction mitochondriale de la pomme.* Note (*) de M. **Claude Hartmann**, présentée par M. Raoul Combes.

L'activité déshydrogénasique de « mitochondries » de Pomme (variété Calville blanc) a été suivie au cours de l'évolution du fruit cueilli, les substrats utilisés étant le succinate et le malate. Cette activité décroît jusqu'à la sénescence du fruit.

Les fruits, provenant de l'École Nationale d'Horticulture de Versailles, ont été cueillis verts et placés à + 4°. Des lots ont ensuite été portés à + 15° et leur évolution a été suivie, notamment en ce qui concerne les variations de l'intensité respiratoire.

L'obtention de particules mitochondriales actives à partir de la pomme est délicate. Deux méthodes ont été proposées. L'une ([1]) utilise des milieux d'extraction fortement alcalins (pH allant de 6,7 à 12). L'autre ([2]) préconise l'emploi de PVP ([3]) à pH 7,5. Nous avons utilisé cette dernière méthode avec succès.

La technique d'isolement utilisée est la suivante : des cubes de parenchyme pesant au total 50 g sont infiltrés sous vide avec une solution sucrée (saccharose, 0,2 M; tampon phosphate 0,2 M, pH 7,5; EDTA,

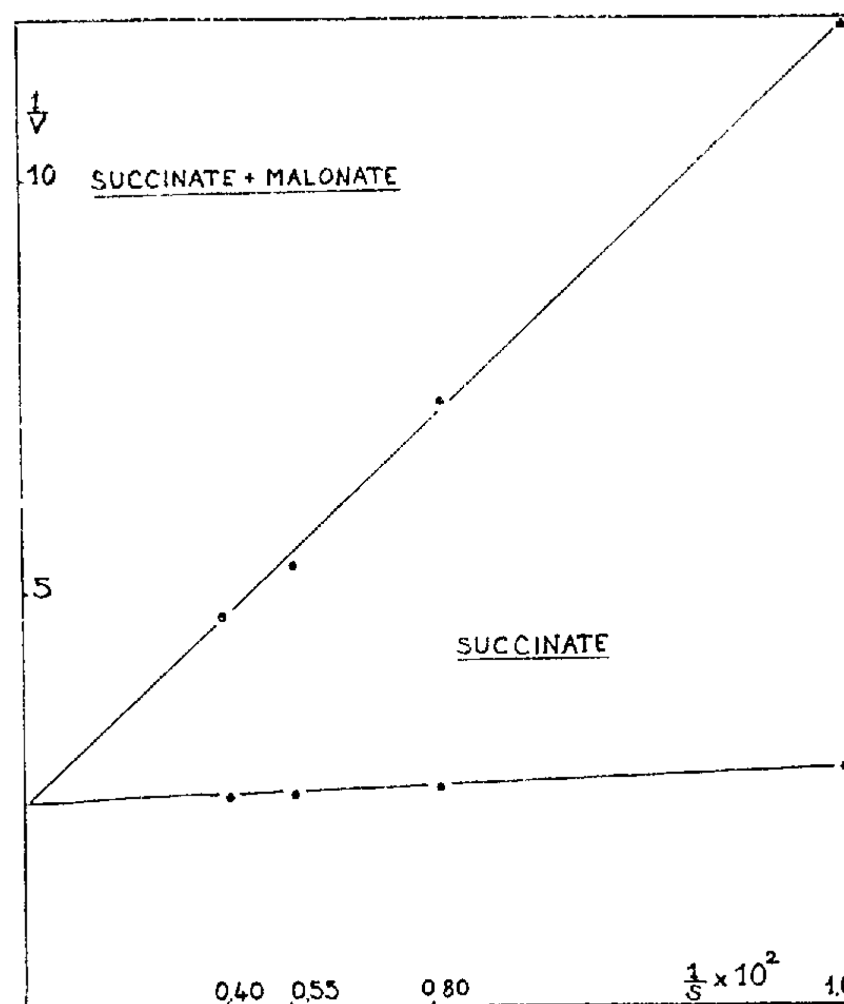


Fig. 1. — Influence de la concentration du substrat, et inhibition de la succinodéshydrogénase par le malonate (5.10^{-4} M).

En abscisses : inverses des concentrations en succinate (1/S); S: concentration du succinate en molécules-gramme par litre.

En ordonnées : inverses des vitesses (1/V); V: vitesse de décoloration du DIP exprimée en unités de densité optique pour 20 mn.

0,01 M; PVP, 2,5 %; pH maintenu en ajoutant du TRIS M au cours du broyage); ces cubes sont ensuite broyés dans cette solution et pressés à travers deux épaisseurs de mousseline. L'extrait est centrifugé pendant 15 mn à 1 500 g et le culot est éliminé. Une nouvelle centrifugation de 15 mn à 17 000 g sépare les particules qui sont reprises dans une solution sucrée (saccharose, 0,2 M; gélatine, 0,2 mg/ml; pH 7,5). On centrifuge à nouveau à 17 000 g, puis on met finalement en suspension le culot dans

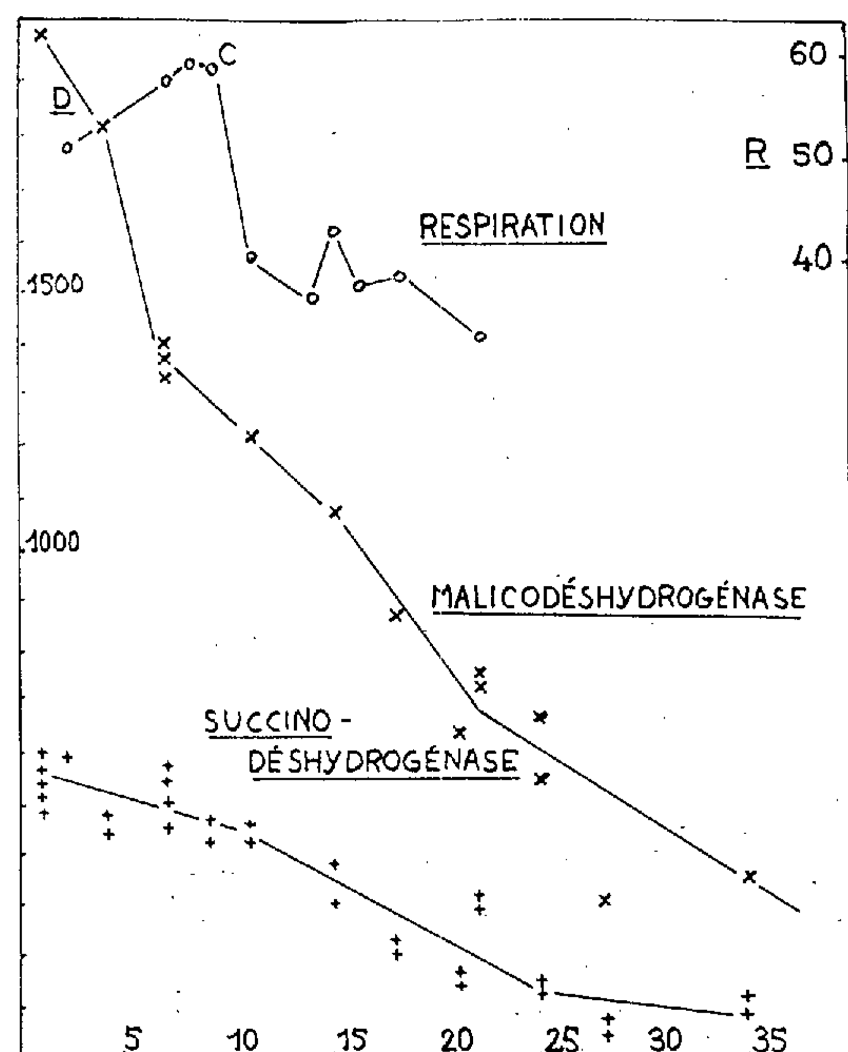


Fig. 2. — En abscisses : jours à + 15°.
En ordonnées : Échelle D : activité déshydrogénasique exprimée en microlitres d'oxygène pour 1 mg d'azote protéique en 1 h.
Échelle R : Respiration de fruits entiers exprimée en milligrammes de gaz carbonique pour 100 g frais et 24 h à + 15°C.C : maximum climactérique.
Milieu utilisé : succinate ou malate, 0,025 M; tampon phosphate, 0,05 M (succinate pH 7,0; malate pH 7,8; DIP, 0,001 M; gélatine, 0,2 mg/ml; NaCN, 0,01 M. De plus, pour le malate : DPN, 0,001 M). Température : + 25°.

la solution de lavage. Toutes ces opérations sont menées à une température inférieure à + 5°. Le dosage de l'azote protéique est effectué, sur une partie aliquote de la suspension, par colorimétrie selon la méthode de Thompson et Morrisson [4]. L'activité des déshydrogénases est estimée en suivant la décoloration anaérobie du DIP à 596 mμ.

Cette activité est exprimée par le nombre de microlitres d'oxygène correspondant théoriquement à la quantité de DIP décolorée, par milligramme d'azote et par heure [5]. Des témoins sans substrat ont toujours été prévus et leur activité soustraite de celle des préparations complètes

La vitesse de décoloration du DIP est constante pendant la durée de l'expérience (20 mn). Elle est proportionnelle à la quantité d'azote protéique présente dans le milieu (10 à 20 μg en moyenne) et à la concentration du substrat. Le malonate de sodium (5.10^{-4} M) inhibe l'activité succino-déshydrogénasique de façon compétitive (*fig.* 1). La présence de DPN est indispensable à l'activité de la déshydrogénase malique.

Au cours de l'évolution du fruit, l'activité de ces deux déshydrogénases diminue fortement (*fig.* 2). On n'observe aucun accident au moment de la crise respiratoire. Ces résultats concordent avec ceux de Rubin et de ses collaborateurs [(6), (7)] dont la méthode est différente. Ces auteurs observent une chute continue de l'activité déshydrogénasique chez la Pomme à partir de la cueillette, les activités respectives des différentes déshydrogénases variant les unes par rapport aux autres au cours de la vie du fruit et selon la variété étudiée.

On peut aussi remarquer que l'activité déshydrogénasique des mitochondries isolées à partir de la pomme est comparable à celle des mitochondries provenant de plantules de pois ou de coléoptiles d'avoine (5), mais qu'elle est par contre supérieure à celle observée dans le cas de la betterave rouge (8), des fruits mûrs de piment (9) ou des cultures de tissus de Scorsonère (10).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) M. LIEBERMAN, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 796-801.

(2) J. D. JONES et A. L. HULME, *Nature*, 191, 1961, p. 370-372.

(3) Abréviations utilisées : PVP, polyvinyl-pyrrolidone; EDTA, acide éthylène-diamine-tétraacétique, ramené à pH 7; DIP, 2.6-dichlorophénol-indophénol; DNP, diphospho-pyridine-nucléotide; TRIS, tri-hydroxyméthylaminométhane.

(4) J. F. THOMPSON et G. R. MORRISSON, *Ann. Chem.*, 23, 1951, p. 1151-1157.

(5) C. A. PRICE et K. V. THIMANN, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 113-124.

(6) B. A. RUBIN et E. G. GUDALINA, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 43, 1953, p. 127-130.

(7) B. A. RUBIN et E. G. SALHKOVA, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 571-573.

(8) J. T. WISKICH, R. K. MORTON et R. N. ROBERTSON, *Aust. J. biol. Sc.*, 13, 1960, p. 109-122.

(9) F. D. HOWARD et M. YAMAGUCHI, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 424-428.

(10) C. LANCE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 933.

(*Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S. Bellevue.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la composition en acides aminés de « la » protéine foliaire et de « celle » du grain d'orge, sous l'effet d'une déficience en soufre.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, **Guy Fauconneau** et **Robert Pion**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Sous l'effet de la déficience en soufre, la proportion d'acide aspartique (ou asparagine) dans « la » protéine foliaire augmente énormément. « La » protéine du grain subit une variation de beaucoup plus faible amplitude : augmentation nette de la proportion d'acide aspartique (ou asparagine), augmentation légère de la proportion d'acide glutamique (ou glutamine) et forte baisse de la cystine.

Une expérience de déficience en soufre a été réalisée sur l'orge, en vases de végétation contenant un mélange de sable quartzeux et de terre pauvre en soufre. Les symptômes de déficience en cet élément sont apparus nettement lors de la montaison, sur l'orge, des pots n'ayant pas reçu de sulfate sous forme de sulfate de calcium, l'ion calcium étant par ailleurs en quantité surabondante dans tous les pots.

Un prélèvement de feuilles adultes (les feuilles sénescentes du bas et la feuille du sommet n'ont pas été prélevées) a été effectué un peu avant épiaison. Les feuilles non déficientes (+ S) avaient une teneur en soufre de 0,21 % de la matière sèche, alors que celle des feuilles déficientes (— S) était de 0,10 %.

Les feuilles lyophylisées et broyées ont été ensuite épuisées en azote « soluble » (azote minéral, acides aminés, amides, peptides) par de nombreuses extractions à l'alcool à 80 % en volume et à la température du laboratoire. Nous avons extrait ainsi 20,4 % de l'azote total dans les feuilles non déficientes en soufre et 31,8 % dans les feuilles déficientes. Les résidus d'extraction qui contiennent à l'état sec respectivement 32,6 % de protéine (N × 6,25) dans le premier cas (+ S) et 27,2 % dans le second (— S) sont soumis à l'hydrolyse (HCl 6 N, à l'ébullition à reflux pendant 24 h).

Pour le grain, les hydrolyses ont été effectuées sur le broyat des grains entiers qui contenaient respectivement 15,3 (+ S) et 17,4 (— S) de protéines (N × 6,25) % de matière sèche.

La méthode de séparation chromatographique, et de dosage de Moore et Stein [1] a été utilisée. La cystine est dosée par une modification de la méthode de Schram, Moore et Bigwood [2].

Les résultats sont résumés dans le tableau I.

1° *Protéine foliaire* (*ensemble des protéines foliaires, s'il y en a plusieurs*). — Sous l'effet de la déficience en soufre, « la » protéine foliaire s'est considérablement enrichie en acide aspartique (qui est vraisemblablement sous forme de son amide, l'asparagine, dans la protéine) puisque sa teneur a plus que triplé. En conséquence de l'augmentation de cet acide qui atteint alors presque le tiers de la masse de la protéine, les proportions

TABLEAU I.

Composition de « la » protéine foliaire et de « la » protéine du grain d'orge non déficiente (+ S) ou déficiente (— S) en soufre.

(Les acides aminés sont exprimés en grammes pour 16 g d'azote.)

	Feuilles.			Grains.		
	+ S.	— S.	Rapport $\frac{-S}{+S}$.	+ S.	— S.	Rapport $\frac{-S}{+S}$.
Acide aspartique	9,05	30,5	3,37	4,8	6,5	1,35
Thréonine	5,2	3,5	0,67	2,95	2,7	0,91
Sérine	4,3	3,15	0,73	3,9	3,65	0,99
Acide glutamique	11,05	7,8	0,71	24,2	25,9	1,07
Proline	5,45	3,9	0,72	14,0	14,4	1,03
Glycine	5,65	3,9	0,69	3,4	3,15	0,93
Alamine	6,6	4,6	0,70	3,5	3,2	0,91
Valine	6,9	4,3	0,67	4,6	3,95	0,86
Méthionine	1,8	1,4	0,78	1,1	1,0	0,91
Isoleucine	4,9	3,4	0,69	3,3	3,1	0,94
Leucine	9,1	5,6	0,62	6,4	5,8	0,91
Tyrosine	3,85	2,5	0,65	2,95	2,7	0,91
Phénylalanine	5,9	3,6	0,61	5,2	4,6	0,88
Lysine	6,6	4,2	0,64	3,2	2,75	0,86
Histidine	2,5	1,5	0,60	2,05	1,8	0,88
Arginine	5,7	3,85	0,67	3,98	3,8	0,96
Cystine	1,7	1,1	0,65	2,1	1,3	0,62

de tous les autres acides aminés a baissé, sans que des différences spéciales se manifestent pour chacun d'eux.

Mertz, Singleton et Garey ([3]) ont montré l'accumulation d'acide aspartique sous forme d'asparagine dans les protides des feuilles de luzerne sous l'effet de la déficience en soufre. Ils indiquaient que la plupart de l'acide aspartique était présent comme asparagine libre. Ils n'ont pas étudié directement la variation de composition de la protéine de luzerne, mais des changements possibles dans cette protéine leur étaient suggérés par leurs schémas d'électrophorèse.

2° *Protéine du grain* (*ensemble de la matière azotée du grain*). — Sous l'effet de la déficience en soufre, la proportion d'acide aspartique (ou plutôt (d'asparagine) du grain s'accroît nettement, mais beaucoup moins que dans la feuille. La proportion d'acide glutamique (ou plutôt de glutamine), qui est quantitativement l'acide aminé le plus important du grain, augmente aussi un peu. De sorte que la proportion de tous les autres acides aminés baisse un peu; la cystine se distinguant par une baisse beaucoup plus forte. Mais il est curieux de constater que la proportion de méthionine n'est pas abaissée davantage que celle des autres acides aminés.

Nous avons constaté que, dans le cas de déficience en soufre, l'hydrolysat de « la » protéine du grain contenait au moins un acide aminé

supplémentaire non identifié qui était élué en même temps que la phénylalanine (la proportion de phénylalanine dans le mélange a été déterminée après chromatographie sur papier).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) S. Moore, T. H. Spackman et W. H. Stein, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
(2) E. Schram, S. Moore et E. J. Bigwood, *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 33.
(3) E. T. Mertz, V. L. Singleton et C. L. Garey, *Arch. of Biochem. Biophys.*, 38, 1952, p. 139-145.

(*Station Centrale en Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles*
et *Station Centrale en Nutrition, C. N. R. S., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide malonique, acide prépondérant des pétales de Dahlia.* Note (*) de Mme **Christiane Lesaint**, MM. **Claude Tendille** et **Jean-Louis Papin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide le plus important quantitativement des pétales de Dahlia est l'acide malonique, l'acide citrique étant absent; dans les feuilles, l'acide citrique occupe une place assez importante alors que la proportion d'acide malonique est relativement faible. Pendant la sénescence des pétales, l'acide malonique diminue et l'acide malique augmente.

Actuellement il est reconnu que l'acide malonique est très répandu dans le monde végétal. Toutefois, en général, il n'est présent qu'en très petite quantité.

Effectuant des recherches sur les acides organiques des inflorescences et en particulier des pétales, nous avons constaté la présence d'une quantité anormalement grande d'acide malonique dans les pétales des deux variétés de Dahlia que nous avons étudiées. Nous avons alors étudié l'influence de l'âge du pétale sur sa composition en acides organiques.

Influence de l'âge. — Le tableau ci-dessous représente le résultat des analyses des acides organiques stables, libres ou salifiés, faites par les méthodes indiquées par Roux et Mme Lesaint [1] (fixation à l'alcool bouillant, extractions par l'alcool à 80 puis à 60 % puis par l'eau en présence de résine cationique Dowex 50, chromatographies sur silice et sur résine, etc.).

	Pétales.					
	Milliéquivalents dans 100 g de pétales frais.			Répartition des acides organiques dosés entre eux (acides pour 100 du total).		
	Jeunes.	Adultes.	Vieux.	Jeunes.	Adultes.	Vieux.
Acide succinique	0,13	0,13	0,12	3	2,6	3,1
» malonique	2,86	3,52	1,70	64,7	69,1	45
» malique	1,06	1,18	1,69	24	23,1	44,5
» tartrique	–	–	0,08	–	–	2,1
Acide quinique + traces glycérique et shikimique	0,37	0,27	0,20	8,3	5,2	5,3

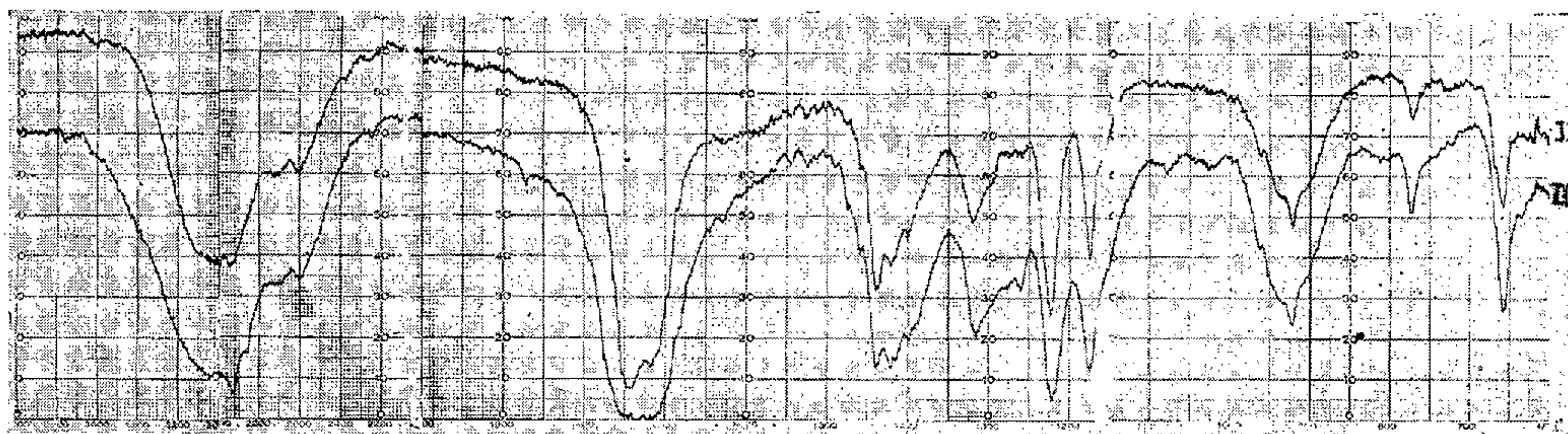
Nous constatons donc la place quantitativement prépondérante qu'occupe l'acide malonique dans les pétales de Dahlia. Lors de la sénescence le pétale accumule de l'acide malique, et l'acide malonique diminue. On sait que chez les feuilles, sous l'influence de l'âge on voit généralement l'acide malique augmenter.

La composition en acides organiques du pétale de Dahlia présente donc des particularités non seulement vis-à-vis des pétales d'autres

espèces végétales mais aussi vis-à-vis de la feuille de Dahlia, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Feuilles de Dahlia.			
	Milliéquivalents dans 100 g de feuilles fraîches.		Répartition des acides organiques dosés entre eux (acides pour 100 g du total).	
	Jeunes.	Vieilles.	Jeunes.	Vieilles.
Acide fumarique	0,06	0,08	0,5	0,3
» succinique	0,33	0,32	2,4	1,2
» malonique	0,67	0,29	4,9	1,1
» oxalique	1,20	0,23	8,8	0,8
» malique	6,00	18,90	43,6	69,5
» citrique	2,38	6,20	17,3	22,7
Acide glycérique + acide shikimique + quinique	3,11	1,19	22,5	4,4

On constate que l'acide malonique occupe une place relativement peu importante quantitativement dans la feuille de Dahlia où l'acide malique est prépondérant. Il faut souligner aussi *l'absence d'acide citrique dans les pétales,* alors qu'il fait partie des acides prépondérants des feuilles.



Courbe I : Acide malonique de référence.
Courbe II : Acide malonique de Dahlia.
Les abscisses sont des fréquences en cm^{-1}.
Spectre infrarouge de pastilles de bromure de potassium (appareil Beckman I. R. 7).

Pour la sûreté de la caractérisation de l'acide malonique nous avons, en plus des méthodes habituelles (place du passage en chromatographie sur colonne; R_f en chromatographie sur papier dans deux solvants différents) effectué une spectrophotométrie infrarouge (spectrophotomètre Beckman I. R. 7).

Le spectre de l'acide malonique extrait du Dahlia (II) est bien analogue à celui de l'acide malonique de référence (I).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. vég.*, I. N. R. A., n° 1, 1959.

(*Station centrale de Physiologie végétale, Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sous conditions aseptiques, les graines de* tomates mûres *donnent également des plantules au sein des tissus de* fruits mûrs. Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Henri Gaussen.

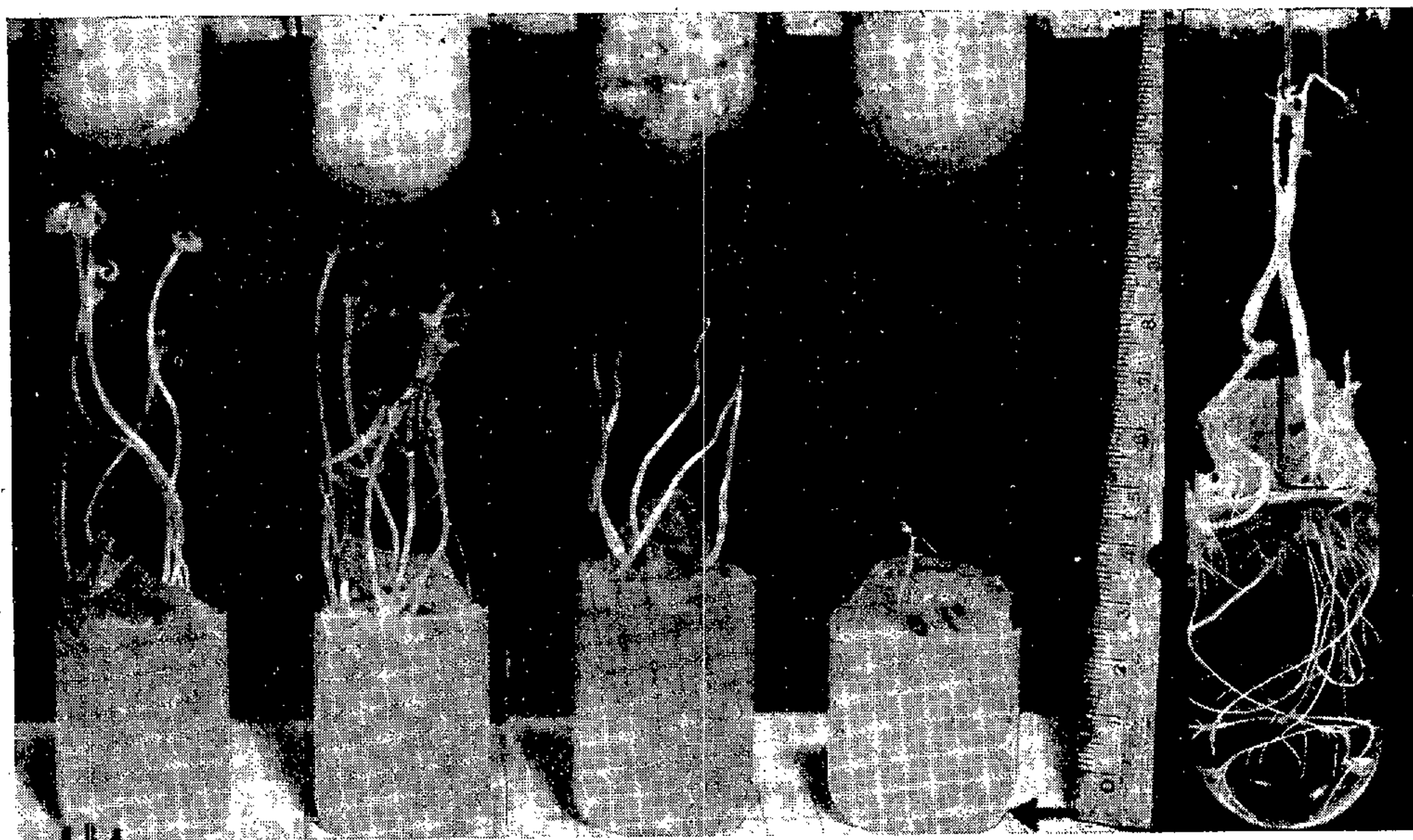
En l'absence d'apport extérieur de substances préformées et sans qu'il y ait croissance des fragments de tomates mûres conservés stérilement, des plantules se forment *in situ* à partir de graines parfaitement mûres. Ceci oblige à revoir nos convictions sur les inhibiteurs diffusibles de la germination et au sujet de leur rôle physiologique.

Il est très largement admis que l'embryon reste sous la contrainte des inhibiteurs venant des cellules du péricarpe, d'où l'absence de germination à l'intérieur des fruits charnus. La capacité du jus de nombreux fruits et en particulier de tomates, d'inhiber temporairement ou irréversiblement [(2), (8)] la germination a été avancée comme preuve expérimentale convaincante. Dès lors, un effort méritoire a été poursuivi pour préciser la nature et le mécanisme de l'action des inhibiteurs. Nous sommes néanmoins obligé de reconnaître que l'emploi des jus *éminemment labiles* extraits sans rigoureuses précautions d'asepsie et utilisés *souvent plusieurs heures après*, limite considérablement la portée des données fournies. De plus, même lorsque des inhibiteurs sont contenus dans les jus ou extraits, il nous reste à démontrer qu'ils sont présents, *au même titre*, dans les cellules vivantes et *surtout* qu'ils peuvent atteindre l'organe ou les cellules dont la « croissance » est présumée inhibée par eux.

Pour préciser le rôle physiologique éventuel des « inhibiteurs diffusibles de la germination » (1), le procédé de la culture des tissus déjà utilisé (7) m'a paru susceptible de nous prémunir contre la plupart des inconvénients inhérents à l'emploi des jus, pulpes ou extraits. Il offre la possibilité d'assurer, au même titre qu'à l'intérieur des fruits, l'asepsie du matériel et de respecter suffisamment les interrelations réelles qui existent entre graines et *cellules vivantes* qui les entourent. Pour mieux circonscrire la portée des faits déjà signalés (7c) j'ai par la suite expérimenté des fragments de fruits mûrs présumés incapables de proliférer *in vitro* et reconnus par plusieurs chercheurs pour être riches en inhibiteurs. J'ai pu ainsi suivre le comportement de leurs propres graines et des graines d'autres végétaux mis à leur contact. Je donnerai ici quelques résultats concernant la tomate, fruit célèbre dans la recherche des blastokolines et même des lactones non saturés de Veldstra [(3), (4), (5), (8), (9), (10), etc.].

Des graines mûres et des fragments (1,5 × 1,5 × 1 cm environ) pourvus de 4 à 8 graines ont été prélevés aseptiquement sur tomate de la variété Saint-Pierre ($d = 7$ à 8 cm) entièrement pigmentées en surface et en profondeur, un à deux jours avant leur récolte. Ils furent posés à la surface des milieux déjà indiqués (7c) et de l'eau bidistillée gélosée, ou

encore maintenus au contact des milieux liquides à l'aide de supports à hauteur réglable spécialement conçus (*fig.* E). Chaque tube contenait un fragment ou bien cinq graines isolées et les diverses séries de culture étaient maintenues à température et éclairement ambiants; à 23°C à l'obscurité, en éclairement continu de 360-760, 360-520, 550-610, > 605 μm ou encore sous l'action de photopériodes variées de mêmes radiations. De cette vaste expérimentation et avant tout, un fait fondamental est à retenir : *des graines mûres de tomates donnent des plantules parfaites* in situ, *et ceci en l'absence de toute prolifération des explantats et augmentation de leur volume.*



A B C D E

Germination optimale au sein des tissus de tomates mûres non proliférés *in vitro*.
A, B, C, D, fragments posés horizontalement sur eau gélosée;
E, maintenu verticalement à la surface de l'eau à l'aide d'un support spécial.

Voici pour le moment quelques données hautement significatives concernant spécialement les cultures aseptiques effectuées sur eau gélosée (1 %) en juillet 1960 et 1961. La germination des graines isolées débute entre le 2e et le 5e jour de culture et se termine entre le 7e et le 10e; celle des graines laissées *in situ* débute entre le 3e et le 6e et se termine, en général, entre le 10e et le 15e. Dans le premier cas, les pourcentages de germination oscillent entre 80 et 100, dans le second, sauf exception, entre 40 et 100. C'est ainsi que dans de nombreux fragments prélevés, *parfois* dans tous, la totalité des graines qu'ils renferment donne des plantules (*fig.* A, B, C) tandis que dans le reste des explantats un nombre inférieur de graines germe (*fig.* D et E).

Autre fait aussi important. Contrairement à ce qui a été observé à l'aide des diverses graines traitées par le jus de tomates et d'autres fruits, les plantules obtenues *in situ* ne présentent pas une « croissance pathologique ». De plus et surtout, *les racines et radicelles des plantules qui traversent ou restent intimement en contact avec les tissus des fruits* ne donnent aucun signe de brunissement ou d'intoxication.

Notons que les conditions sous lesquelles les graines de tomates expérimentées étaient maintenues, sans être parfaitement identiques, se rapprochaient sensiblement de celles qui règnent à l'intérieur des fruits; de toutes façons, elles sont beaucoup plus près des conditions naturelles que les expériences faites avec du jus de tomate. On comprend mal alors que des plantules soient formées *in situ* à partir de graines mûres, dans le cas où les puissants inhibiteurs [(2), (5), (10)] trouvés dans le jus de tomate, étaient initialement présents dans les fragments prélevés.

Cela impliquerait l'un des deux préalables :

— que les données fournies par d'autres tests prévalent sur celles obtenues *in situ* à l'aide de propres graines de fruits;

— que, sous conditions aseptiques, les inhibiteurs soient détruits *in situ*, tandis qu'ils restent intacts dans les jus et les débris de cellules prélevés et éprouvés *sans précaution suffisante d'asepsie.*

Pour ma part, je ne crois pas que les germinations obtenues au sein des tissus vivants et *surtout sans l'apport extérieur de substances préformées*, soient compatibles avec l'hypothèse largement exploitée d'Oppenheimer. Pour ce qui est de la variabilité élevée des germinations *in situ*, c'est à la position, forcément différente, des graines de chaque fragment qu'il nous faudra pour le moment l'attribuer et non à des inactivations à des degrés différents des inhibiteurs diffusibles et surtout volatils. Malgré les avantages du procédé utilisé, *toutes* les graines ne sont pas encore ramenées *in situ* à des conditions ambiantes parfaitement identiques et encore moins à celles des graines isolées; ne serait-ce que pour utiliser *au même titre* l'eau et l'oxygène (6) disponibles. J'aurai certainement l'occasion de revenir sur d'autres données qui complètent les faits fondamentaux sommairement présentés ici.

(1) P. CHOUARD, *Dormances et Inhibitions*, Centre de Documentation Universitaire, Paris, 1951 (pour vue d'ensemble).

(2) M. EVENARI et al., *Chronica Botanica*, 7, n° 4, 1942, p. 149.

(3) M. EVENARI, *The Botanical Review*, 15, n° 3, 1949, p. 153.

(4) A. KOCKEMANN, *Ber. dtsch. Bot. Ges.*, 52, 1934, p. 523 et *Beih. Bot. Ctrl.*, A., 55, 1936, p. 191.

(5) E. KONIS, *Palestine Journal of Botany, Jerusalem Series*, 2, 1940-1942, p. 6.

(6) O. LAZAR, *La Sucrerie Belge*, 5, 1962, p. 175 et 6, 1962, p. 221 (pour le rôle éventuel de la polyphénoloxydase).

(7) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, *a.* 250, 1960, p. 1906; *b.* 252, 1961, p. 1653 et *c.* 253, 1961, p. 1006.

(8) H. OPPENHEIMER, *Sitzb. Wien. Akad. Wiss.* Abt. I, 131, 1922, p. 59 et 279.

(9) A. W. REINHARD, *Planta*, 20, 1933, p. 792.

(10) H. VELDSTRA et al., *Enzymologia*, 11, 1943-1945, p. 373.

GÉNÉTIQUE. — *Contribution à l'étude de la biosynthèse du tryptophane chez le* Coprinus radiatus. Note de Mlle **Denise Cabet**, M. **Constantin Anagnostopoulos** et Mme **Madeleine Gans**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude physiologique de deux mutants tryptophane-exigeants du Coprin, montre que la chaîne de biosynthèse du tryptophane est analogue à celle qui est connue chez d'autres organismes. Un des mutants excrète dans le milieu de culture au moins deux des précurseurs du tryptophane. Une étude des mécanismes de régulation de cette chaîne est ébauchée.

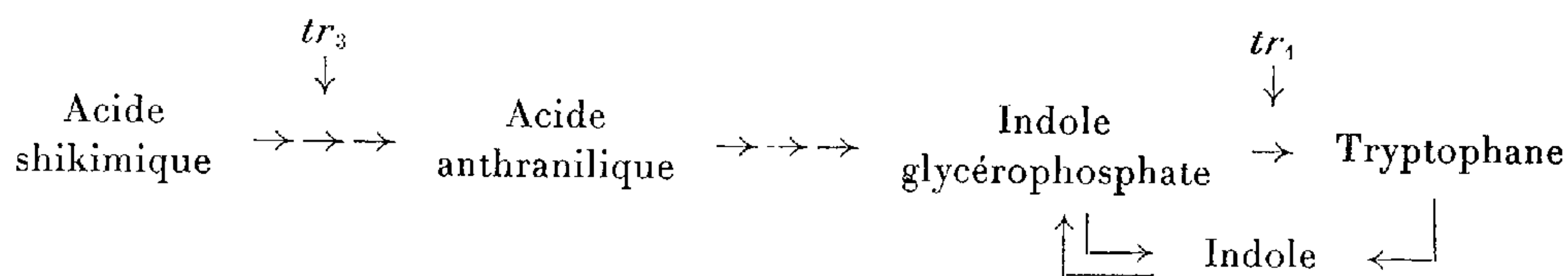
Deux mutants du *Coprinus radiatus*, tr_1 et tr_3 exigent pour croître la présence de tryptophane dans le milieu de culture. L'analyse génétique a montré que les caractères tryptophane-exigeants de ces souches sont gouvernés par des gènes différents situés tous deux sur le chromosome II, de part et d'autre du centromère, et distants de 35 unités de C. O. environ [(1), (2)].

Dans le milieu-minimum (1), le tryptophane est le facteur limitant la croissance jusqu'à la concentration de 16 à 20 μg/ml pour le mutant tr_1, de 4 μg/ml pour le mutant tr_3.

Le mutant tr_1 ne peut utiliser aucun des précurseurs classiques du tryptophane; le mutant tr_3 croît si l'on remplace dans le milieu de culture le tryptophane par de l'indole ou de l'acide anthranilique.

Si l'on cultive tr_1 en présence d'une quantité limitante de tryptophane, on décèle, lorsque la croissance mycélienne est terminée, la présence d'au moins deux substances dans le milieu, l'une, fluorescente, est de l'acide anthranilique, l'autre est de l'indoleglycérol. Ce dernier composé est mis en évidence par la méthode au chlorure ferrique (3) qui permet de comparer les quantités d'indoleglycérol dans différentes cultures. Aucune trace d'indole ni de ribuloside anthranilique n'a été décelée.

Les blocs métaboliques peuvent donc être représentés comme suit :



L'étude de la régulation des chaînes de biosynthèse présenterait un certain intérêt chez un organisme à phase dicaryotique tel que le Coprin. L'excrétion dans le milieu de culture par tr_1 d'un précurseur ultime du tryptophane permet d'aborder ce problème par des technique simples. Les résultats préliminaires suivants ont été obtenus :

1° Si l'on cultive tr_1 dans du milieu-minimum liquide additionné de doses variables de tryptophane, on constate que la quantité d'indoleglycérol excrétée par un même poids de mycélium est beaucoup plus faible

lorsque le tryptophane est présent en grande quantité que lorsqu'il est le facteur limitant la croissance (*fig.* 1). Comme on l'a observé chez d'autres organismes, le tryptophane exerce donc chez le Coprin une action régulatrice sur sa chaîne de synthèse.

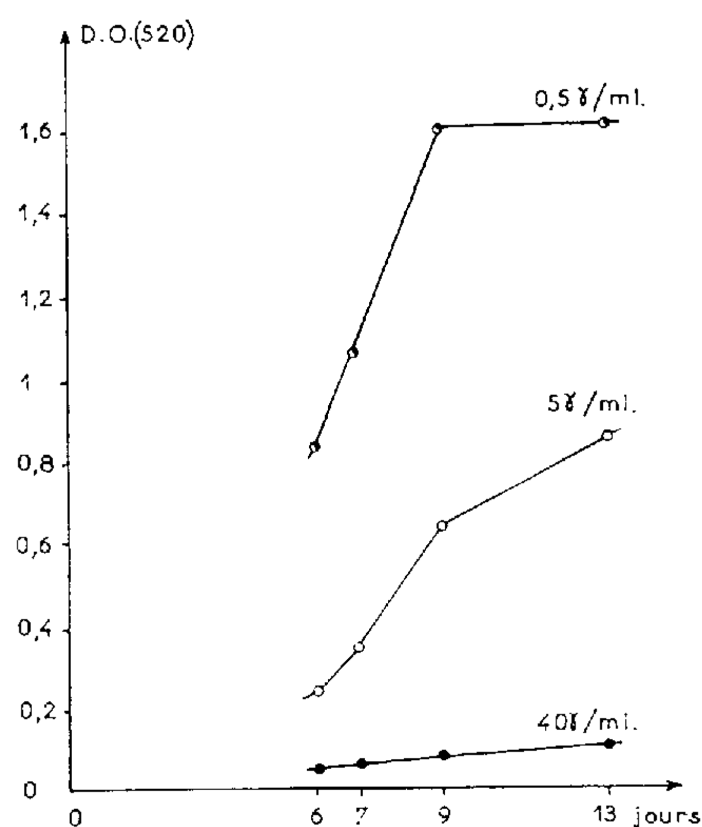


Figure 1 : Effet du tryptophane sur l'excretion d'indole-glycero-phosphate par la souche *tr1*.

2° Le double mutant tr_1-tr_3 est capable de transformer l'acide anthranilique en indoleglycérophosphate. Cette transformation paraît moins rapide lorsque le tryptophane est présent en grande quantité dans le

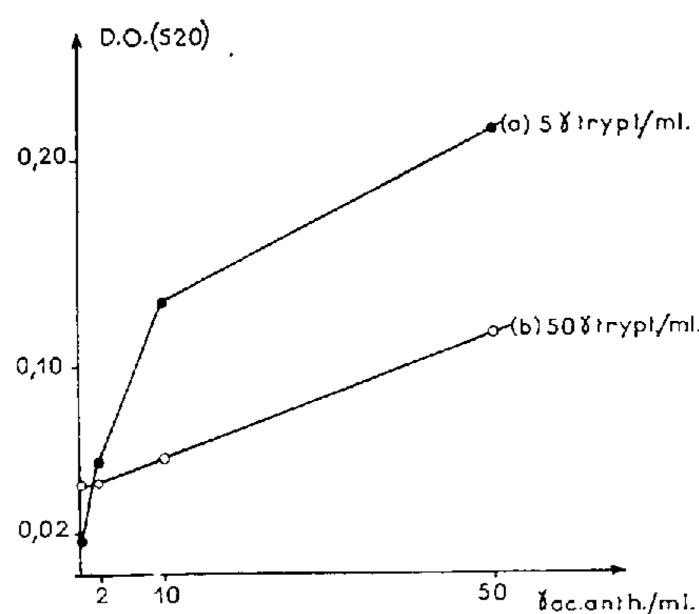


Figure 2 : Effet du tryptophane sur la transformation de l'ac. anthranilique en indole-glycero-phosphate par la souche *tr1 - tr3*.

milieu de culture (*fig.* 2). On peut utiliser ce fait pour tenter d'analyser les mécanismes de régulation. On sait, en effet, que le produit final d'une chaîne de réaction peut, lorsqu'il est en excès, soit inhiber l'activité d'enzymes intervenant dans sa synthèse, soit réprimer leur formation ([4]). L'inhibition de l'activité concerne généralement une des premières enzymes de la chaîne. La transformation d'acide anthranilique en indoleglycéro-

phosphate constituant une partie terminale de la synthèse du tryptophane, sa diminution en présence d'un excès de ce dernier traduit probablement une répression de la formation des enzymes en cause, plutôt qu'une inhibition de leur activité. Ce n'est toutefois là qu'une indication qui devra être confirmée par une étude enzymologique.

3° Si l'on cultive tr_1 sur milieu-minimum liquide additionné d'une quantité limitante de tryptophane et de quantités variables d'acide

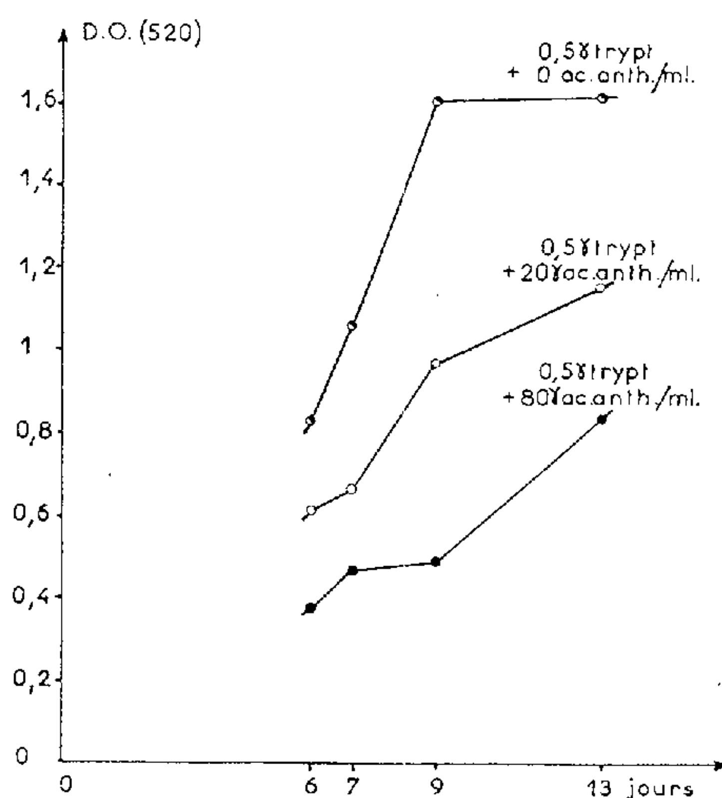


Figure 3 : Effet de l'ac. anthranilique sur l'excretion d'indole-glycero-phosphate par la souche $tr1$.

anthranilique, on constate que la quantité d'indoleglycérol excrétée diminue lorsque la quantité d'acide anthranilique augmente (*fig.* 3). Cette observation peut être rapprochée d'observations analogues faites par Yanofsky chez *l'Escherichia coli* ([5]). Le mécanisme d'action de l'acide anthranilique chez le Coprin mériterait d'être précisé, car les exemples où des intermédiaires exercent une action inhibitrice sur des étapes postérieures d'une chaîne de réaction sont peu nombreux et encore mal connus.

([1]) G. PRÉVOST, *Thèse Sciences*, 1962.
([2]) D. CABET, *Diplôme d'Études supérieures*, 1962.
([3]) C. YANOFSKY, *in* COLOWICK et KAPLAN, *Methods in enzymology*, 2, 1955, p. 233, Academic Press, New-York.
([4]) *in* D. M. BONNER, *Control mecanims in cellular process*, 1961, Ronald Press Co.
([5]) C. YANOFSKY, *J. Bacteriol.*, 81, 1961, p. 81.

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Irradiation des organites cellulaires à l'aide d'un Laser à rubis.* Note (*) de MM. **Marcel Bessis, François Gires, Guy Mayer** et **Georges Nomarski**, présentée par M. Albert Policard.

Étude des conditions nécessaires pour obtenir une bonne localisation du spot. Le faisceau de lumière monochromatique de 6 943 Å émis par le Laser à rubis, concentré sur un diamètre de 2 μ est capable de détruire instantanément des globules rouges et des leucocytes. Des colorants vitaux absorbant la longueur d'onde de 690 mm et captés spécifiquement par certains organites cellulaires, permettent leur destruction sélective.

Continuant des travaux entrepris depuis quelques années, sur la micropuncture de cellules à l'aide de spots ultraviolets [(1), (2)], nous avons expérimenté dans des conditions semblables, en utilisant la lumière donnée par un Laser à rubis.

Caractéristiques du Laser à rubis utilisé. — Le diamètre utile est de 3 mm; sa longueur de 40 mm.

La face arrière du rubis est pourvue d'une argenture opaque; sa face avant, d'une argenture semi-transparente ($T = 6\%$); l'excitation est fournie par une lampe à éclairs à xénon en silice fondue, de forme spiralée. Cette lampe est alimentée par une capacité de 160 μF chargée par 2 500 V. La longueur d'onde émise par le Laser est de $\lambda = 6\,943$ Å. Le Laser produit un spot de 5 mm de diamètre à 1 m de distance. Le faisceau qui sort du Laser est donc approximativement parallèle, avec une divergence de l'ordre de $\alpha = 5.10^{-3}$.

Production et Focalisation du spot. — Étant donné que le diamètre du rubis utilisé est plus petit que la pupille des objectifs de microscope (supérieure à 5 mm), on a intérêt à utiliser un microscope complet, en plaçant le rubis devant l'oculaire. Dans ce cas, le faisceau est limité par l'anneau oculaire de diamètre $d_0 = 500/G$ (O. N.) (G, grossissement total, O. N., ouverture numérique de l'objectif utilisé). On sait que le diamètre efficace d_e d'un rubis est en réalité plus réduit que son diamètre libre d,

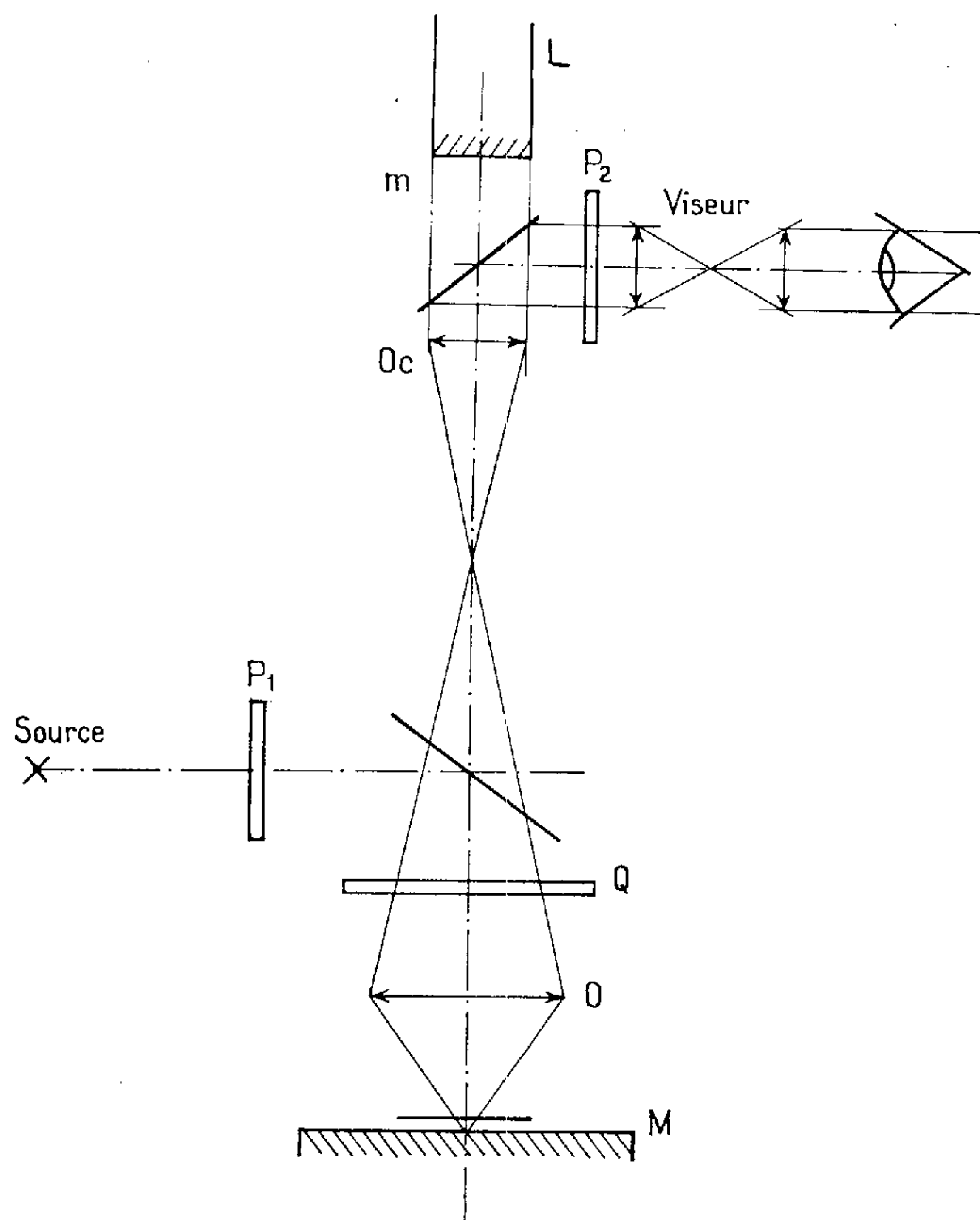
$$d_e = \frac{d}{n} = \frac{d}{1,75}.$$

Il suffit donc de satisfaire $d_0 \geqq d_e$.

Si $d_e = 1,5$ mm, et avec un objectif de grossissement 100 et d'ouverture numérique 1,25, le grossissement total doit être inférieur à 400, donc celui de l'oculaire doit être inférieur à 4. Nous avons utilisé un oculaire 6 x, ce qui diaphragme le Laser à 2/3. Le diamètre calculé du spot est alors de 2,5 μ.

Pour s'assurer de la bonne focalisation du faisceau et localiser le spot avec précision, plusieurs montages optiques sont possibles. Dans nos expériences préliminaires, nous avons employé le suivant (*fig.* 1). Le microscope utilise un éclairage en lumière réfléchie, l'objet étant placé sur un miroir

diélectrique (M). Le centrage est rendu possible en observant une deuxième image de l'objet par autocollimation sur la face de sortie *m* du Laser L, et dont la luminosité est réglée par les polarisateurs P_1 et P_2 et de la lame 1/4 d'onde Q, escamotable pendant l'expérimentation. L'observation s'effectue à l'aide du dispositif à contraste interférenciel pour métallographie ([3]). Il est possible de localiser le spot grâce à une image très faible due à la réflexion sur le Laser (sans la lame Q).



Résultats. — Les globules rouges du sang humain dès qu'ils sont touchés par le spot émis par le Laser, montrent une trace ronde du diamètre du spot. Dans la plupart des globules, on observe l'hémolyse dans les minutes qui suivent; le globule se décolore progressivement, sauf à l'endroit du spot, où l'hémoglobine semble avoir été coagulée. Dans quelques cas, l'hémolyse est immédiate et l'on ne retrouve que le stroma. Dans les leucocytes ou des cellules en culture, on observe des effets moins importants. Il est curieux de constater des effets aussi marqués sur des cellules dont l'absorption est considérée comme négligable dans la longueur d'onde considérée.

Nous avons fait quelques essais après avoir coloré vitalement les cellules par le vert Janus qui absorbe en grande partie la longueur d'onde donnée

par le Laser. Dans ces conditions, l'effet est beaucoup plus prononcé. En employant des doses faibles de vert Janus, qui colorent seulement les mitochondries, on détruit électivement ces organites. Nous nous proposons d'étudier l'effet de la décharge du Laser sur d'autres cellules, en utilisant divers colorants vitaux, ou particules phagocytées.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) M. Bessis et G. Nomarski, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 766.
(2) M. Bessis et G. Nomarski, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 777.
(3) G. Nomarski et A. R. Weil, *Rev. Métal.*, 52, 1955, p. 121.

(*Laboratoire C. S. F., Departement de Physique appliquée, Corbeville, Institut d'Optique, Paris* et *École Pratique des Hautes Études* et *Centre National de Transfusion sanguine.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications de la compétence de l'ectoderme de gastrula de Batracien après irradiation aux rayons X.* Note (*) de Mme **Maryse Reyss-Brion**, présentée par M. Robert Courrier.

Après irradiation aux rayons X, l'aptitude de l'ébauche ectodermique à donner du tissu nerveux disparaît progressivement : les structures deutérencéphaliques et archencéphaliques disparaissent les premières, ce sont les structures spinocaudales qui restent le plus longtemps aptes à se différencier.

Des travaux antérieurs (Ét. Wolff et M. Reyss-Brion 1957) (1) nous avaient permis de constater qu'une irradiation aux rayons X de la calotte ectodermique de l'œuf de Batracien supprime sa compétence vis-à-vis de l'inducteur neural. Nous nous sommes demandés si cette suppression obéit à la loi du tout ou rien ou si, au contraire, elle est progressive.

Dans ce deuxième cas, quelles seraient les structures qui pourraient encore se différencier après de faibles irradiations ? Nous avons employé notre technique habituelle d'irradiation localisée (1957) (1). L'œuf est irradié latéralement par l'intermédiaire d'un localiseur dont l'ouverture en forme de demi-cercle permet de protéger la moitié végétative de l'œuf. J'ai d'autre part irradié des œufs *in toto* afin d'être sûre d'irradier tout l'ectoderme. J'avais auparavant vérifié que les doses de rayons X utilisées ne modifient pas le pouvoir inducteur de la lèvre blastoporale dorsale. Les œufs irradiés *in toto* survivent un peu moins longtemps que les œufs irradiés partiellement mais différencient les mêmes structures neurales. Nous avons donc réuni les résultats dans un même groupe. L'irradiation est faite au stade de la jeune gastrula et les doses de rayons X administrées sont de 50, 100, 200, 300 et 400 r. Les expériences ont été faites sur des œufs d'Axolotls et de Pleurodèles. Nous rapportons ici les observations histologiques faites sur 193 embryons ainsi traités dont 102 irradiés *in toto* et 91 irradiés localement.

Après une irradiation de 400 r, les formations archencéphaliques sont complètement absentes; au niveau de la moelle on trouve quelques condensations neuroïdes dans 10 cas sur 31, de la chorde dans 18 cas et des somites dans 12 cas.

Après une irradiation de 300 r, on trouve des formations archencéphaliques dans 4 cas seulement sur 28. La moelle est présente dans tous les cas, la chorde et les somites également.

Après une irradiation de 200 r, les formations archencéphaliques sont présentes dans 36 cas sur 63 mais elles sont toujours atypiques alors que la moelle, la chorde et les somites sont presque normaux dans tous les cas.

Ce n'est qu'après une irradiation très modérée, 100 r, que des formations archencéphaliques typiques apparaissent dans 24 cas sur 26. On peut identifier du diencéphale accompagné de vésicules optiques dans 16 cas. La moelle, les somites et la chorde sont toujours présents.

Il faut noter qu'on ne retrouve jamais de deutérencéphale ni de vésicules auditives dans les quatre séries ci-dessus. Ce n'est qu'avec une dose de rayons X de 50 r qu'on observe des formations rhombencéphaliques dans 16 cas sur 35. Elles sont accompagnées de vésicules auditives dans 10 cas seulement et ces dernières restent assez massives.

On voit que l'ectoderme irradié perd progressivement sa compétence vis-à-vis des inducteurs des structures nerveuses : il est encore capable d'édifier des formations caudales alors qu'il n'est plus apte à former des structures antérieures. L'ordre de disparition des différentes structures est le suivant : vésicules auditives, rhombencéphale, vésicules optiques, prosencéphale, moelle, comme le montre le tableau récapitulatif suivant (tableau I).

TABLEAU I.

Intensité de l'irradiation (r).	Nombre d'embryons.	Formations archencéphaliques atypiques.	Formations archencéphaliques typiques.	Formations deutérencéphaliques.	Formations spino-caudales (moelle).
400	41	0	0	0	10
300	28	4	0	0	28
200	63	36	0	0	63
100	26	8	16	0	26
50	35	5	30	17	35

Ces conclusions complètent celles qui ont été établies par de nombreux chercheurs sur les inducteurs dénaturés. A l'inverse de ce que j'obtiens après une irradiation de l'ectoderme, ce sont les structures spinocaudales qui disparaissent les premières lorsque la nature de l'inducteur est modifiée.

Après une irradiation de 400 r, l'ectoderme n'est plus compétent pour différencier des structures neurales mais il peut encore se différencier en épiderme banal.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) ET. WOLFF et M. REYSS-BRION, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3172.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles recherches histophysiologiques sur le complexe hypothalamo-hypophysaire.* Note (*) de M. **Michel Mosinger**, présentée par M. Robert Courrier.

En 1953, nous avons décrit, avec G. Roussy, le « faisceau hypothalamo-hypophysaire » reliant certains noyaux végétatifs de l'hypothalamus (noyaux supraoptiques, noyaux paraventriculaires, noyaux du tuber et noyaux inféro-internes de l'hypothalamus, noyau infundibulaire) à la neurohypophyse et à l'adénohypophyse. En raison des étroites corrélations entre l'hypothalamus et l'hypophyse, le terme de complexe hypothalamo-hypophysaire nous parut indiqué.

Nous avions constaté, avec G. Roussy, en utilisant les méthodes argentiques, que le faisceau hypothalamo-hypophysaire envoie des fibres à la *pars tuberalis*, au lobe intermédiaire (1933) et au lobe antérieur (1936-1939).

Nous avions décrit, les premiers après Scharrer, sous le nom de neuricrinie, les phénomènes de sécrétion nerveuse hypothalamo-hypophysaire et admis, dès 1939, qu'ils correspondaient à une transmission neurohormonale. Ces phénomènes sont intensifiés dans certaines conditions expérimentales et pathologiques (hyperneuricrinie, hyperneurosécrétion) et sont à distinguer de la neurocrinie ou excrétion dans les tissus nerveux qui peut être également intensifiée (hyperneurocrinie) et coexister avec la neurosécrétion. Sous le nom d'orocrinie (excrétion dans l'orohypophyse) nous avions décrit la pénétration, dans l'adénohypophyse, de cellules neuro-hypophysaires.

La méthode de Champy-Coujard-Maillet à l'acide osmique-iodure de zinc apporte de nouvelles précisions sur l'histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire.

1. Le produit de neurosécrétion qui se colore à l'hématoxyline chromique de Gomori est coloré également par l'acide osmique-iodure de zinc et se présente, à cette méthode sous forme de granulations et de gouttelettes, dans la neurohypophyse. Le neurosécrétat est peu coloré ou pas coloré, par cette méthode, dans la tige pituitaire et dans les noyaux paraventriculaires et supraoptiques.

2. Les granulations osmio-iodophiles neurohypophysaires sont analogues à celles qui s'observent dans le système nerveux terminal et les ganglions myentériques et qui ne sont pas colorés par la méthode de Gomori.

3. Dans leur portion hypothalamique, les fibres du faisceau hypothalamo-hypophysaire qui sont fortement colorées par la méthode de Gomori, présentent généralement, à l'acide osmique-iodure de zinc, un aspect creux et sont faiblement colorées alors que dans le lobe nerveux, les fibres hypothalamo-hypophysaires sont plus minces et fortement colorées.

4. La méthode à l'acide osmique-iodure de zinc met en évidence, dans le lobe intermédiaire et la *pars tuberalis*, un réseau de fibres nerveuses

serrées à trajet onduleux. Ces fibres proviennent de la neurohypophyse et présentent des épaississements nodulaires caractéristiques, analogues à ceux relevés avec la méthode de Gomori.

5. Des granulations de neurosécrétat pénètrent abondamment dans la *pars tuberalis*, le lobe intermédiaire et les zones avoisinantes du lobe

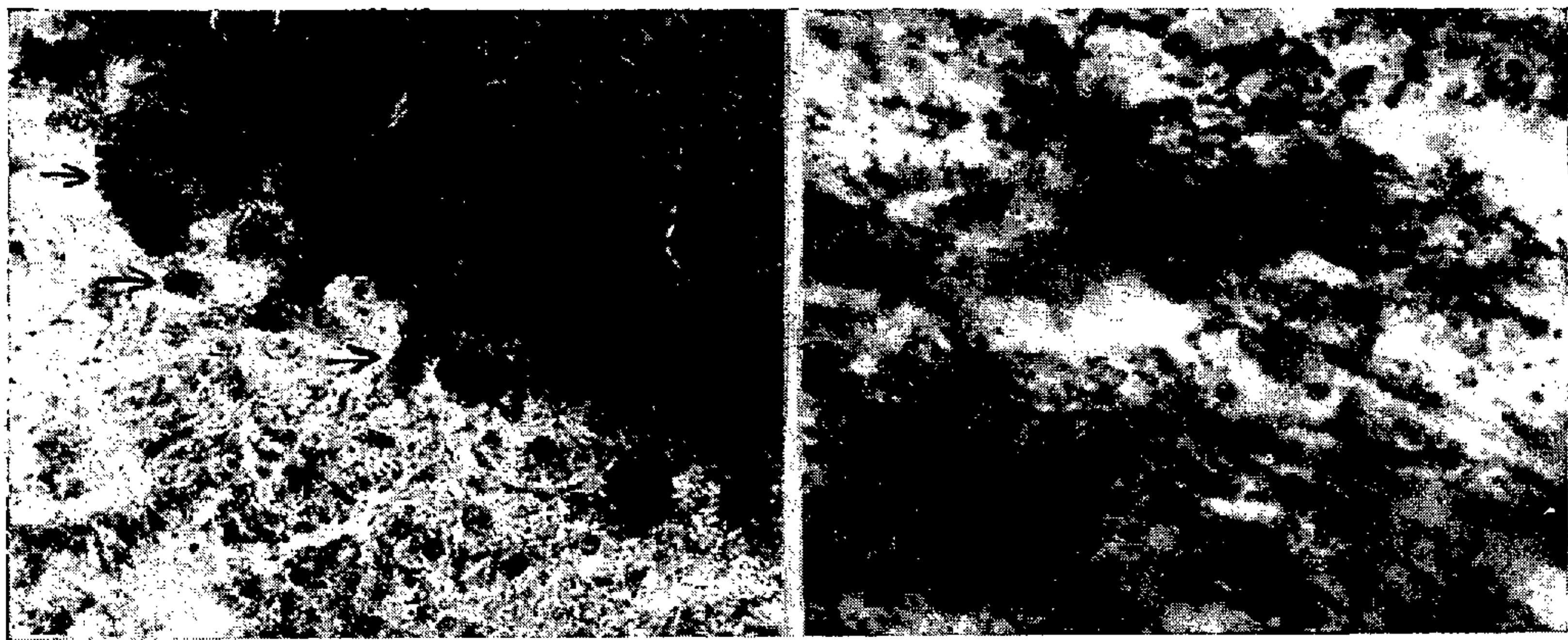


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Masses de granulations osmio-iodophiles (marquées par une flèche) pénétrant dans l'adénohypophyse à partir du lobe nerveux.

Fig. 2. — Neuro-hypophyse colorée par la méthode à l'acide osmique-iodure de zinc. Granulations osmio-iodophiles.

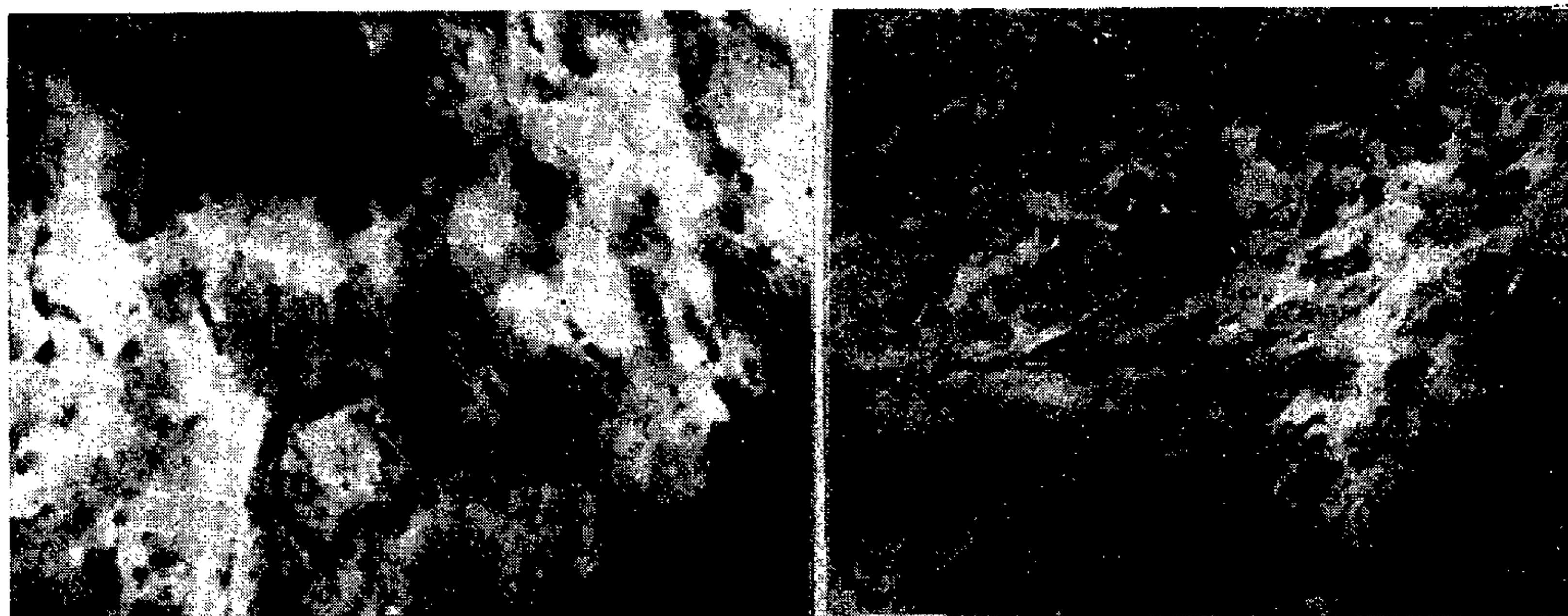


Fig. 3 Fig. 4.

Fig. 3. — Fibres nerveuses dans le lobe intermédiaire.

Fig. 4. — Fibres nerveuses autour des vaisseaux-porte (*pars tuberalis*).

antérieur. Ce phénomène constitue un nouveau type d'orocrinie (excrétion du neurosécrétat dans l'orohypophyse). Il est l'expression morphologique d'une transmission humorale à l'adénohypophyse de stimulus hypothalamiques.

6. Dans le lobe antérieur, les fibres nerveuses sont rares à l'acide osmique-iodure de zinc, sauf dans les zones juxta-intermédiaires. Elles présentent

des épaississements nodulaires tels que nous avons décrits en 1939. Certaines fibres antéhypophysaires sont en continuité manifeste avec les fibres hypothalamo-hypophysaires ayant abouti au lobe intermédiaire. Elles sont en contact avec les cellules épithéliales hypophysaires.

7. Il existe dans le lobe antérieur, de nombreuses cellules fortement osmio-iodophiles épithéliales ou inter-épithéliales.

8. Comme les méthodes argentiques (1934), la méthode à l'acide osmique-iodure de zinc met en évidence, autour des vaisseaux qui abordent l'hypophyse et l'hypothalamus, de nombreuses fibres nerveuses provenant par conséquent des ganglions cervicaux supérieurs. Des fibres nerveuses

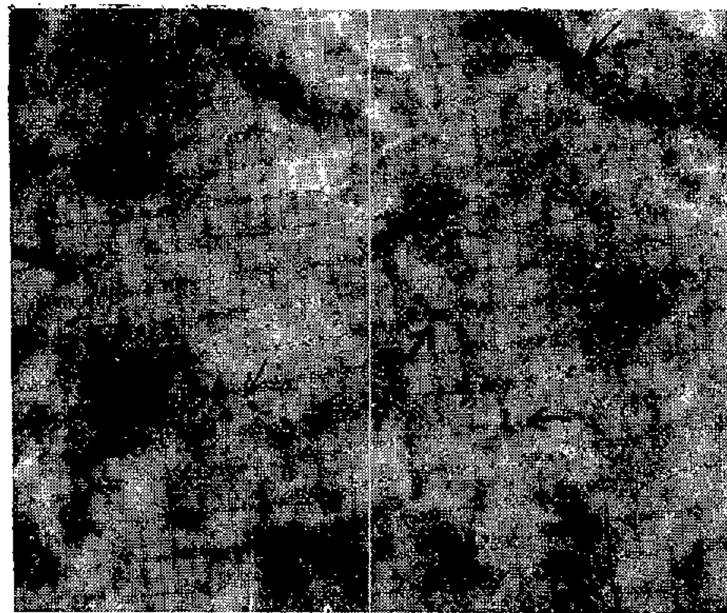


Fig. 5. — Fibres nerveuses dans le lobe antérieur.

existent également dans la capsule hypophysaire, et autour de certains capillaires, dans le lobe antérieur, les fibres péricapillaires entrent en contact avec les cellules glandulaires.

En résumé, la méthode à l'acide osmique-iodure de zinc met en évidence la portion terminale du faisceau hypothalamo-hypophysaire ainsi que le neurosécrétat neurohypophysaire qui pénètre dans l'adénohypophyse avec les fibres hypothalamo-hypophysaires. Il existe donc un mécanisme neurohormonal direct coexistant avec la transmission empruntant le système vasculaire porte.

Nos constatations montrent aussi, à nouveau, que les ganglions cervicaux supérieurs peuvent influencer le fonctionnement hypothalamo-hypophysaire par des fibres périvasculaires nombreuses qui entrent en contact avec les cellules glandulaires du lobe antérieur. On peut admettre l'existence de centres hypophysorégulateurs orthosympathiques spinaux et hypothalamiques. L'hypothalamus intervient ainsi dans le fonctionnement hypophysaire en plus des noyaux hypothalamo-hypophysaires.

(*) Séance du 23 juillet 1961.

(*Institut de Médecine légale, d'Hygiène industrielle et de Médecine du Travail de l'Université d'Aix-Marseille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Présence dans un extrait de tissus hypothalamiques d'une substance stimulant la sécrétion de l'hormone hypophysaire thyréotrope (TSH). Première purification par filtration sur gel Sephadex.* Note (*) de MM. **Roger Guillemin, Eiichi Yamazaki, Marian Jutisz** et **Edvart Sakiz**, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreux résultats de Physiologie expérimentale sur le contrôle de la sécrétion de l'hormone thyréotrope ont conduit à postuler l'existence d'une neurohumeur d'origine hypothalamique qui serait le médiateur final, au niveau du parenchyme antéhypophysaire, de ce contrôle exercé par le diencéphale [*voir* la récente revue de Bogdanove ([1])]. Dans cette Note, nous montrons l'existence dans des extraits de l'hypothalamus d'une substance qui répond aux caractéristiques attendues de cette neurohumeur, que nous appellerons TRF (pour Thyrotropin Releasing Factor) par analogie avec CRF (Corticotropin Releasing Factor) et LRF (LH-Releasing Factor). La méthode utilisée a conduit à une purification partielle de cette substance.

Plusieurs auteurs ont déjà dit avoir mis en évidence et purifié la substance TRF [([2]), ([3]), ([4]), ([5])]. Dans une revue récente ([5]) l'un de nous a exprimé ses réserves sur les conclusions de Shibusawa et coll. Les mêmes réserves doivent s'appliquer à celles avancées par Libert ([6]). Reichlin ([7]) vient d'ailleurs de confirmer notre point de vue après avoir étudié le matériel en provenance du laboratoire de Shibusawa. Les résultats rapportés par Schreiber et coll. [([3]), ([4])] présentent plus d'intérêt; cependant, même dans ce dernier cas, n'ont pas été réunies toutes les conditions nécessaires (cf. *infra*) pour affirmer que la fraction active de Schreiber et coll. n'agit que par stimulation de la sécrétion de TSH dans leurs expériences *in vivo* comme *in vitro*.

Matériel et méthodes. — *Préparation des extraits. Filtration sur « Sephadex ».* — Pour chaque expérience Ca. 5 g d'un extrait acétique 2 N de 250 à 300 fragments d'hypothalamus de mouton préparé comme dans ([8]) sont repris dans le tampon acétate de pyridinium 0,1 M, pH 5 et appliqués sur une colonne de « Sephadex G-25 » (5,5 × 90 cm), volume d'exclusion 640 ml. Toute la filtration se fait en chambre froide (+ 4°C) à un débit de 50-60 ml/h; on prélève 100 fractions de 20 ml chacune. Une expérience identique est réalisée avec des quantités correspondantes de tissu du cortex cérébral.

Bioétalonnages. — Pour l'étalonnage de la TSH, nous utilisons une méthode adaptée de la technique de McKenzie ([9]) chez la Souris ou le Rat, normal ou hypophysectomisé, soumis à un régime pauvre en iode

	Traitements.	Normal.	Hypophysectomisé.
Table 1 : Zone protéinique. Activité TSH chez l'animal normal et hypophysectomisé.	NaCl	2,923 ([a])	
	T 4	3,625 (**)	
	T 7	3,529 (**)	
	T 10	3,266 (**)	
	T 14	2,950 –	
	T 20	2,950 –	
	T 1-10 u 1		3,082 (**)
	T 1-10 u 2		3,093 (**)
	TSH s 1		2,989 (**)
	TSH s 2		3,091 (**)
Table 2 : Activité de deux doses de TRF et de deux doses de TSH chez l'animal normal.	NaCl	3,359	
	T 41-T 49 u 1	3,459 (*)	
	T 41-T 49 u 2	3,552 (**)	
	TSH s 1	3,543 (**)	
	TSH s 2	3,588 (**)	
Table 3 : Absence d'activité de TRF chez l'animal hypophysectomisé.	NaCl	2,694	2,892
	T 43	2,971 (**)	2,867 –
	T 49	3,102 (**)	2,901 –
Table 4 : Activité de TSH chez l'animal normal et hypophysectomisé.	TSH s 1	2,739 (**)	2,754 (**)
	TSH s 2	2,869 (**)	2,839 (**)
Table 5 : Effet de la concentration de thyroxine circulante sur l'activité de TRF.	NaCl + Tx 0	2,757	
	TSH + Tx 0	2,836 –	
	TRF + Tx 0	3,038 (**)	
	NaCl + Tx 5 μg	2,607	
	TSH + Tx 5 μg	3,374 (**)	
	TRF + Tx 5 μg	3,307 (**)	
	NaCl + Tx 10 μg	2,679	
	TSH + Tx 10 μg	3,300 (**)	
	TRF + Tx 10 μg	2,706 –	
Table 6 : Persistance de l'activité TRF après chauffage.	NaCl	2,943	
	TRF T 43 chauf.	3,394 (*)	
	TRF T 47 chauf.	3,473 (**)	
	NaCl	3,098	
	TSH s 1	3,584 (**)	
	TSH s 2	3,801 (**)	
	TSH chauf. s 1	3,161 –	
	TSH chauf. s 2	3,134 –	
Table 7 : Absence de potentiation par TRF de l'activité de TSH.	NaCl		3,413
	TSH s 1		3,584 (**)
	TSH s 1 + TRF		3,448 –
Table 8 : Absence d'activité TRF (ou TSH) de vasopressine et ocytocine.	NaCl	2,788	
	vasopressine 1,5 U	2,800 –	
	ocytocine 1,5 U	2,813 –	
	TSH s 1	3,148 (**)	
	TSH s 2	3,437 (**)	

(*a*) Dans toutes les Tables ci-dessus, les résultats rapportés sont obtenus de la façon suivante [E. Sakiz, E. Yamazaki, R. Guillemin (sous presse)] : Les résultats bruts des comptages de radioactivité (c/mn/g sang) sont transformés en log base 10. Les valeurs obtenues sur les seconds échantillons sont ajustées par covariance aux valeurs des premiers échantillons. Une analyse de covariance complète est alors effectuée sur l'ensemble de l'expérience après vérification des homogénéités nécessaires. Tous ces calculs sont faits par un ordinateur électronique (*cf.* Sakiz et Guillemin, 1962). La signification statistique des différences d'avec les groupes de contrôle est assurée par le test t pour comparaisons multiples de Dunnett : (*) $p = 0,05$; (**) $p = 0,01$.

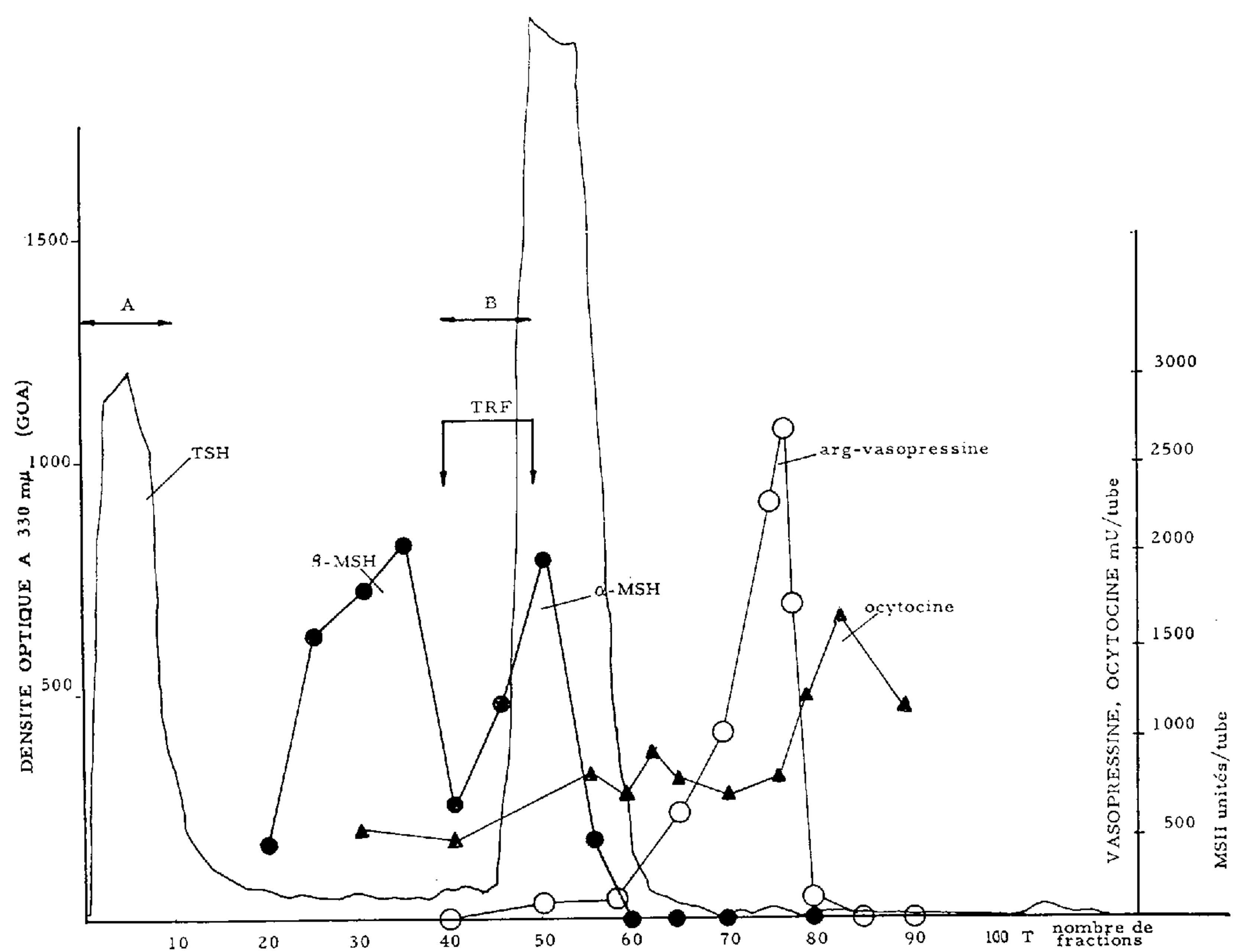


Fig. 1.

Fractionnement d'un extrait acétique d'hypothalamus de mouton sur colonne de « Sephadex G-25 ». 4,9 g de l'extrait sont filtrés sur une colonne de 5,5 × 90 cm équilibrée avec le tampon acétate de pyridinium 0,1 M, pH 5. Débit de la colonne : 50 à 60 ml/h. Volume des fractions : 20 ml. Des prises de 0,3 ml de chaque fraction sont utilisées pour le dosage colorimétrique au biuret à 330 mμ (J. Goa, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 5 1953, p. 218; A. V. Schally et R. Guillemin, *Texas Reports Biol. Med.*, 18, 1960, p. 133). Les fractions sont réunies deux par deux et lyophilisées. Pour le dosage de l'activité TRF, on utilise l'équivalent de 2,0 ml de l'effluent original, par animal.

et prétraité avec ^{131}I et thyroxine. Pour la mise en évidence de l'activité TRF, nous utilisons la même préparation mais avec des doses moindres de thyroxine. Les détails de cette technique avec une méthode nouvelle d'expression et d'analyse des résultats seront rapportés ailleurs. La vasopressine est mesurée par la méthode de Dekanski, l'ocytocine par la méthode de Coon, l'activité mélanophorétique par la méthode de Long et Guillemin (³).

Résultats. — Deux zones d'activité (A et B, *fig.* 1) sont constamment retrouvées avec le test pour TSH sur l'ensemble des fractions obtenues à partir de l'hypothalamus. La première zone, A, (fractions T 1 à T 10, *fig.* 1) correspond à des substances de poids moléculaire élevé non retenues sur « Sephadex G-25 »; cette activité persiste après hypophysectomie (Table 1); elle correspond donc probablement à l'hormone TSH ou à des substances pseudo-TSH présentes dans l'hypothalamus. La deuxième zone d'activité, B, (fractions T 41 à T 49, Table 2) correspond à des substances d'un poids moléculaire relativement peu élevé (*cf.* courbe des activités mélanophorétiques, *fig.* 1). Cette fraction B (T 41 à T 49) n'est plus active après hypophysectomie (Table 3); nous avons montré par ailleurs qu'après hypophysectomie la réponse à la TSH est identique à celle obtenue chez l'animal normal, (Table 4). L'activité de la fraction B dépend de la concentration de thyroxine circulante (Table 5). Elle est stable à la chaleur à la différence de la TSH (Table 6). L'hydrolyse trypsique (pH 8, 28°C, 24 h) ne détruit pas l'activité biologique de la fraction B, mais cette activité disparaît après hydrolyse pepsique (pH 3,0, 28°C, 24 h) ou acide (HCl 5,7 N, 110°C, 24 h). L'injection de doses multiples de la fraction B (T 41 à T 49) donne des réponses qui sont une fonction linéaire du logarithme de la dose injectée (Table 2). La fraction B ne produit pas de potentiation au niveau thyroïdien, d'une quantité connue de TSH injectée chez l'animal hypophysectomisé (Table 7). La fraction B a été retrouvée constamment active dans plusieurs expériences de fractionnements d'extraits hypothalamiques identiques à celle décrite ici. L'activité de cette fraction B est localisée dans l'effluent en dehors des pics d'activité correspondant à vasopressine et ocytocine (*fig.* 1). Des doses massives de vasopressine et d'ocytocine n'ont pas donné chez le Rat de signes de stimulation hypophyso-thyroïdienne dans des conditions où, par ailleurs, la TSH est active (Table 8). La fraction B n'a pas d'activités correspondant à ce qu'on a décrit sous le nom de « TSH retard » (long acting TSH). Aucun effet TRF n'a été trouvé dans l'effluent (fraction B) de la filtration sur « Sephadex » de l'extrait acétique du cortex cérébral.

Conclusions. — Les activités décrites plus haut et attribuables à une ou plusieurs substances localisées dans la zone B provenant d'un extrait hypothalamique, correspondent aux caractéristiques hypothétiques attendues de la neurohumeur TRF. Par facilité opérationnelle, nous parlerons donc de cette fraction B comme de la fraction TRF, sans pour autant préjuger

que la substance (TRF) ainsi mise en évidence correspond certainement au médiateur physiologique du contrôle hypothalamique de la sécrétion thyréotrope.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) E. M. BOGDANOVE, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 623.
(2) K. SHIBUSAWA et al., *Endocrinol. Japon.*, 6, 1959, p. 131.
(3) V. SCHREIBER et al., *Experientia*, 17, 1961, p. 264.
(4) V. SCHREIBER et al., *Physiol. bohemoslov.*, 10, 1961, p. 417.
(5) R. GUILLEMIN et A. V. SCHALLY, *Proc. U. S. P. H. International Neuroendocrinology Meeting*, Miami, Flo. 1961, University of Chicago Press Publ.
(6) O. LIBERT, *Histophysiologie du Complexe Hypothalamo-Hypophysaire*, Paris, 1961, p. 231-244 (dactyl.); *Séminaires du Collège de France*, Chaire d'Histophysiologie, n° 1.
(7) S. REICHLIN, *N. I. H. Conference on T. S. H.*, S. Werner, C. C. Thomas, Publ. Springfield, III, 1962.
(8) R. COURRIER et al., *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.
(9) J. M. MCKENZIE, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 372.
(10) E. SAKIZ et R. GUILLEMIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3743.
(11) Ces travaux ont été subventionnés par des fonds de recherches provenant du C.N.R.S. et du Ministère américain de la Santé (U. S. P. H.) (n° A.5534).

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la médullo-surrénale sur la production de la corticostérone chez le Rat au cours d'une agression.* Note de M. **Bernard Koch**, Mme **Cécile Mialhe-Voloss** et M. **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier [1].

La surrénale énervée, comme la glande énucléée ou greffée accumule de la corticostérone au cours de l'agression.

L'accumulation de la corticostérone, qui survient dans l'autogreffe surrénalienne du Rat après une agression [2], ne peut trouver une interprétation satisfaisante, ni dans l'hypersensibilité de l'hypophyse [3], ni dans l'insuffisance vasculaire et pondérale du greffon [4]. Nous avons donc été amenés à chercher l'explication du phénomène dans l'absence de l'innervation sympathique ou de la médullo-surrénale.

Matériel et technique. — Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé la réponse à l'agression :

a. de rats normaux (lot 1), à celle

b. de rats ayant subi une surrénalectomie unilatérale (lot 2);

c. de rats ayant subi une énervation de la surrénale gauche associée à une surrénalectomie droite (lot 3);

d. de rats ayant subi une énervation de la surrénale gauche (lot 4).

Nous avons utilisé 114 rats mâles de 200 ± 20 g; 83 d'entre eux sont opérés. L'énervation des surrénales est faite selon la technique décrite par Vogt [5]. Les animaux sont utilisés 30 jours après l'opération. Les rats soumis à l'agression reçoivent en injection intrapéritonéale 1 mg/100 g de bichlorhydrate d'histamine 15 mn avant le sacrifice. Les techniques de dosage de la corticostérone ont été décrites précédemment [2].

Résultats. — Les résultats sont rapportés dans le tableau. Les concentrations plasmatiques et surrénaliennes des animaux au repos sont identiques dans les divers groupes. Après une agression, les concentrations plasmatiques augmentent, mais de manière à peu près identique dans les divers lots. C'est seulement au niveau des surrénales qu'apparaissent des différences importantes. L'énervation d'une surrénale associée à la surrénalectomie du côté opposé entraîne une hyperconcentration de corticostérone dans la surrénale restante. On retrouve donc, dans ces surrénales énervées, les mêmes modifications que nous avions déjà observées dans les surrénales greffées d'une part, les surrénales énucléées et régénérées d'autre part. Lorsqu'il subsiste une surrénale normale à côté d'une surrénale énervée, les réactions des deux glandes consécutives à une agression sont normales; leurs concentrations en corticostérone sont identiques et inférieures même à la concentration de la corticostérone des surrénales des témoins.

Lot.	Nombre d'animaux.	Poids des surrénales (mg).	Corticostérone. µg/100 ml de plasma.	Corticostérone. Surrénales. µg/g.	Corticostérone. Surrénales. µg/animal.
Témoins.					
1.....	9	30,5 ± 2,1 (*)	5,5 ± 0,7	6,8 ± 0,9	0,20
2.....	8	20,5 ± 1,2	6,4 ± 1,4	7,0 ± 0,6	0,14
3.....	8	21,4 ± 1,6	6,4 ± 0,8	7,8 ± 1,1	0,15
4.....	5	*g.* 13,6 ± 1,0 *d.* 16,8 ± 0,9	8,2 ± 1,2	*g.* 8,2 ± 1,7 *d.* 8,6 ± 2,2	*g.* 0,11 *d.* 0,14
Histamine.					
1.....	22	30,0 ± 1,6	34,7 ± 1,0	29,4 ± 1,2	0,87 ± 0,04
2.....	20	22,3 ± 0,6	28,5 ± 1,8	34,7 ± 2,5	0,65 ± 0,07
3.....	31 (**)	19,7 ± 0,7	30,0 ± 1,4	53,0 ± 3,0	1,00 ± 0,08
	(16)	–	30,3 ± 1,8	68,8 ± 4,8	1,3 ± 0,07
	(15)	–	30,2 ± 1,7	36,1 ± 2,3	0,68 ± 0,06
4.....	9	*g.* 13,7 ± 0,6 *d.* 15,8 ± 0,7	32,0 ± 1,6	*g.* 22,0 ± 2,1 *d.* 21,7 ± 1,8	*g.* 0,27 ± 0,03 *d.* 0,33 ± 0,04

(*) Erreur standard au moyen terme.

(**) Ce résultat est en fait une moyenne entre deux groupes, l'un de 15 animaux qui répondent comme des rats surrénalectomisés unilatéralement avec une concentration surrénalienne de 36,2 ± 2,3 µg/g, l'autre de 16 animaux avec une concentration élevée de 68 ± 4,8 µg/g. Les taux de corticostérone plasmatique sont identiques dans les deux cas. Il est vraisemblable que l'énervation n'était pas correcte dans le premier cas.

Discussion et conclusions. — Fleming et Farrell ([6]), dans leurs expériences sur le chien, montrent que l'énervation de la surrénale n'affecte en rien l'excrétion des hormones corticales dans le sang. Il en est de même dans nos expériences, mais la synthèse hormonale dans le tissu surrénalien est troublée.

L'intervention de l'adrénaline dans l'excrétion des corticoïdes de la surrénale normale a déjà été suggérée par divers travaux, en particulier ceux de Vogt ([7]) et de Long ([8]). Dans l'interprétation de ces auteurs, l'adrénaline agissait en provoquant l'excrétion d'ACTH. Nous montrons que c'est l'absence d'excrétion d'adrénaline qui entraîne un stockage de la corticostérone. La présence d'une surrénale normale à côté d'une surrénale énervée suffit pour que les deux glandes répondent normalement. L'adrénaline agit vraisemblablement par la voie sanguine générale et peut-être par l'intermédiaire d'un relai hypophysaire.

Dans une glande normale l'ACTH provoque donc un taux d'excrétion de corticostérone en équilibre avec sa production, tandis qu'en absence d'adrénaline un mécanisme modérateur de la synthèse de corticostérone semble faire défaut.

En conclusion, et compte tenu de nos recherches antérieures, nous pouvons dire qu'au cours d'une agression, une glande transplantée présente,

à la fois, des troubles de l'excrétion et du stockage de la corticostérone; une glande énucléée ou une glande énervée ne présente qu'une accumulation anormale (⁹).

(¹) Avec la collaboration technique de L. Mengus.
(²) B. Koch, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 744.
(³) B. Koch, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3436.
(⁴) B. Koch, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
(⁵) M. Vogt, *J. Physiol.*, 106, 1962, p. 60.
(⁶) R. Fleming et G. Farrell, *Endoc.*, 59, 1955, p. 360.
(⁷) M. Vogt, *Colloquia on Endoc.*, 4, 1952, p. 154.
(⁸) C. N. H. Long, *Colloquia on Endoc.*, 4, 1952, p. 139.
(⁹) Travail exécuté en partie avec l'aide du Fonds de développement de la Délégation générale à la Recherche Scientifique. Convention nº 61-FR-152.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Srasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Étude quantitative des acides nucléiques au cours de la métamorphose de* Calliphora erythrocephela *Meig.* (*Insecte Diptère*). Note (*) de M. **Paul-P. Berreur**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des acides nucléiques de *Calliphora erythrocephala* a suscité de nombreuses recherches. Chez cet Insecte, Khouvine et Grégoire [1] ont analysé la constitution de l'acide ribonucléique (RNA) larvaire. Levenbook [2] et les auteurs précédents [3] ont dosé le RNA, mais Levenbook n'a pu, faute de méthodes assez sensibles, mettre d'acide désoxyribonucléique (DNA) en évidence. Agrell [3] a dosé RNA et DNA durant la métamorphose. Ses résultats, faisant apparaître des quantités de DNA aussi importantes que celles de RNA sont surprenants car l'examen histologique, après utilisation des colorants spécifiques des acides nucléiques, permet de déceler dans de nombreux tissus, une concentration en RNA si importante, que la masse de RNA doit être bien supérieure à celle de DNA. Pour effectuer ces dosages, Agrell eut recours à la technique d'Ogur et Rosen. Wyatt [4] a critiqué l'application aux Insectes de cette méthode, initialement mise au point pour l'étude de tissus végétaux, c'est pour cette raison qu'il m'a semblé intéressant d'examiner ce problème à nouveau.

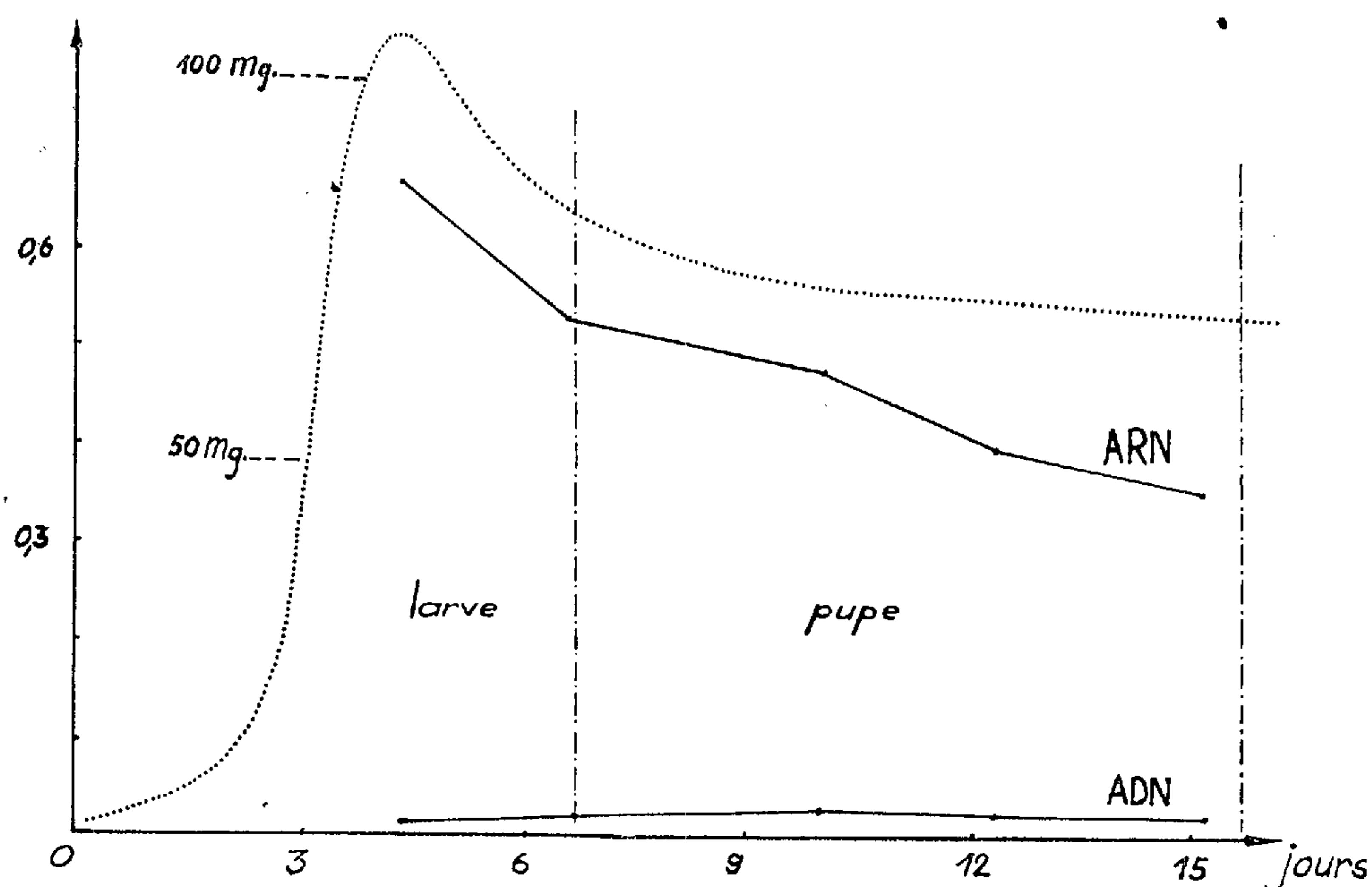
J'ai extrait les acides nucléiques par un procédé inspiré de la méthode de Schneider [5]. Après élimination des fractions acidosoluble et lipidique, les acides nucléiques (RNA et DNA) sont entraînés simultanément par l'acide perchlorique normal à 80°C pendant 30 mn (opération renouvelée trois fois). Dans cette solution, le RNA est dosé par la méthode de Mejbaum [6], le DNA par la méthode de Dische modifiée par Burton [7]. Les échantillons de DNA et RNA de référence ont été préparés et analysés dans les laboratoires du Docteur Vendrely.

Les animaux sont étudiés par lots de vingt, tous les trois jours à partir du moment où les larves cessent de s'alimenter et atteignent leur poids maximal (*figure*). A cette époque, l'activité mitotique des cellules des disques imaginaux devient intense (Perez) [8], en même temps qu'apparaît l'ecdysone (Possompès) [9]. L'étude de la métamorphose doit donc être entreprise dès ce moment, plusieurs jours avant la formation du puparium.

La teneur moyenne en RNA (0,60 mg pour 100 mg d'animal frais) est voisine de celle qu'a mesurée Levenbook. La quantité de RNA diminue chez la larve au moment de l'apparition de l'ecdysone (*figure*) et l'on peut se demander si cette modification répond à une action endocrine. La disparition de RNA est ensuite continue; tout se passe comme si les importants remaniements de protéines qui ont lieu dans le puparium s'accompagnaient d'une diminution graduelle de la réserve de RNA larvaire.

Les dosages de DNA ont mis en évidence des teneurs moyennes (0,025 mg pour 100 mg d'animal frais) vingt fois inférieures à celles que mesurait

Agrell. La quantité de DNA croît d'abord et passe par un maximum (*figure*). C'est alors qu'existent côte à côte, un grand nombre de cellules larvaires non phagocytées, et des éléments imaginaux en voie d'histogenèse. A la sortie du puparium, l'imago possède une masse de DNA plus élevée que celle de la « larve adulte » : une synthèse de DNA a donc lieu au cours de la métamorphose. Cette synthèse pourrait se traduire, soit par l'apparition



Évolution des acides nucléiques en fonction du temps.
Courbe supérieure : Poids de RNA par animal.
» inférieure : » de DNA par animal.
» en pointillé : » des animaux étudiés.

de mitoses, soit par l'établissement de polyténie (lorsque les chromosomes perdent la faculté de se diviser). Dans le cas étudié, une polyténie importante n'a sans doute pas eu le temps de s'installer avant l'éclosion de l'imago, et la synthèse de DNA qui accompagne la métamorphose se traduit en définitive par l'augmentation du nombre d'unités cellulaires. Elle permet ainsi l'acquisition d'une organisation plus complexe, et l'apparition d'un mode de vie nouveau.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(¹) Y. KHOUVINE et M. J. GRÉGOIRE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 22, 1940, p. 506 et 26, 1944, p. 424.

(²) L. LEVENBOOK, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 41, 1953, p. 313.

([3]) I. Agrell, *Nature*, 164, 1949, p. 1039.

([4]) G. R. Wyatt, *Proceedings of the IVth international congress of biochemistry*, XII, Pergamon Press, 1959, p. 161.

([5]) W. C. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.

([6]) W. Mejbaum, *Z. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117.

([7]) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, n° 2, 1956, p. 315.

([8]) C. Perez, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 5e série, 4, 1910, p. 1.

([9]) B. Possompes, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1527 et 230, 1950, p. 409; *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 89, 1953, p. 203.

([10]) R. Vendrely, *The nucleic Acids*, II, Academic Press, 1955, p. 155.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de la protection des cellules de levure contre l'action des rayons X par la tétrahydroxyquinone et les composés voisins.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Seris** et **André Bru**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'effet protecteur constaté pour la tétrahydroxyquinone (THQ) a pu être étendu à l'acide rhodizonique et à l'hexahydroxybenzène. La protection est liée aux propriétés d'oxydoréduction des composés étudiés. On a démontré la pénétration de la THQ à l'intérieur du cytoplasme.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les facteurs influençant la protection de la levure de boulangerie par la tétrahydroxyquinone (THQ); nous avions constaté au cours de ce travail qu'une solution de THQ irradiée en présence d'air s'oxydait beaucoup plus vite en rhodizonate qu'une solution abandonnée à l'air dans des conditions identiques. Connaissant l'importance des phénomènes d'oxydoréduction dans les effets chimiques et biologiques des radiations ionisantes, nous nous sommes proposés d'étudier comme protecteurs éventuels les différents composés dérivant de la THQ par oxydation ou par réduction [2]. Enfin, dans le cas où la protection observée serait due aux produits de décomposition de la THQ, nous avons retenu également les acides croconique et mésoxalique [3].

Les conditions de l'irradiation sont identiques à celles décrites précédemment [1] : 1 ml de suspension de levure (500 mg dans 500 ml de tampon citrate de pH 6,0) est placé dans une cupule de polyéthylène de 25 mm de diamètre et soumis à un rayonnement X (1000 r/mn). Le pourcentage de survivants est déterminé par culture en boîtes de Pétri sur milieu solide.

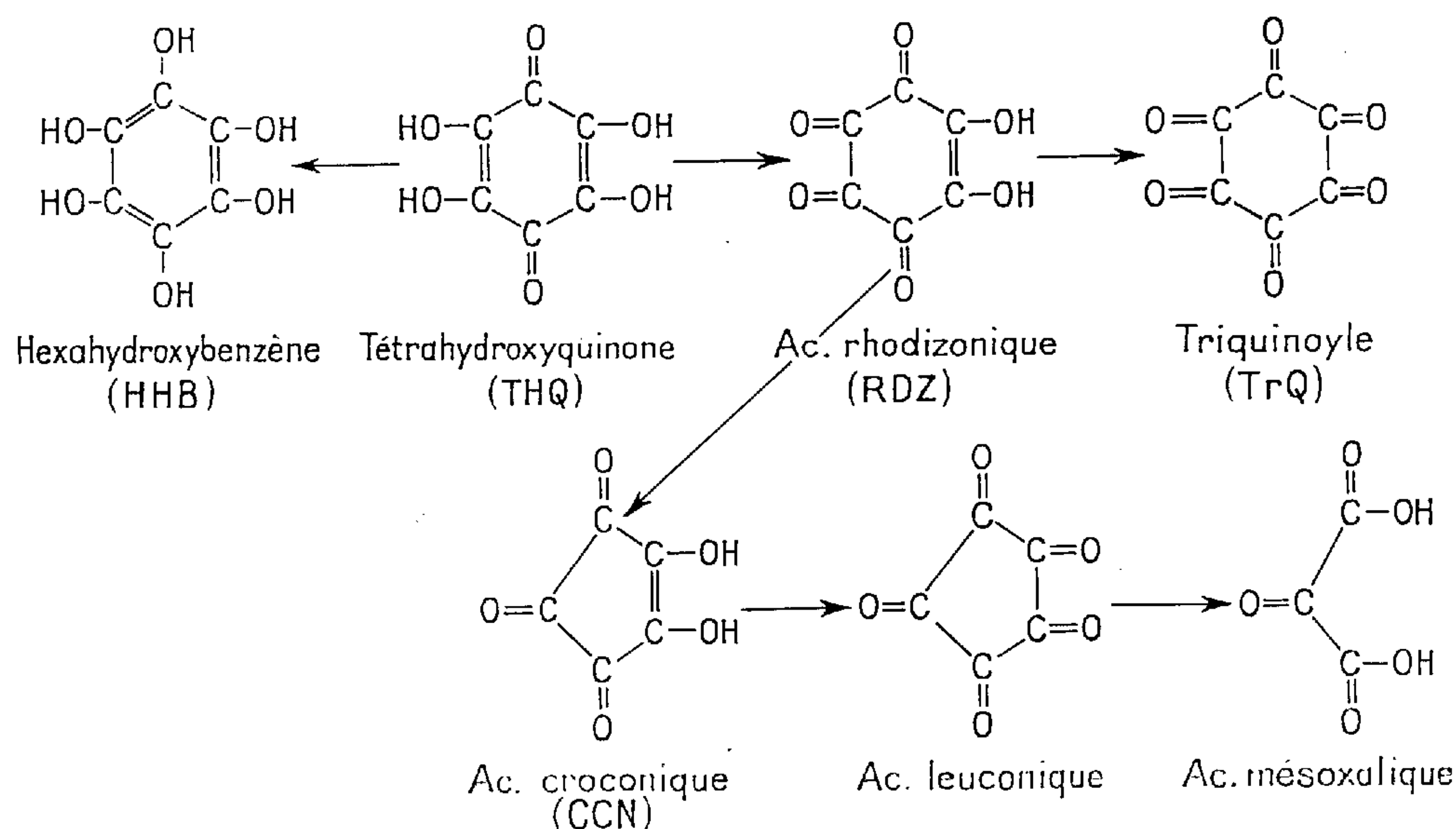
Les différents composés retenus ont été dissous dans la suspension de levure avant le début de l'irradiation, à la concentration de 5 mM/l. On a porté dans le tableau I le nombre moyen de colonies pour les essais ayant reçu une dose unique de 8 000 rad, (N), et pour les témoins non irradiés, (N_0), ainsi que le pourcentage de survivants : $N/N_0 \times 100$; enfin, on a effectué un témoin n'ayant reçu aucune protection.

Tableau I.

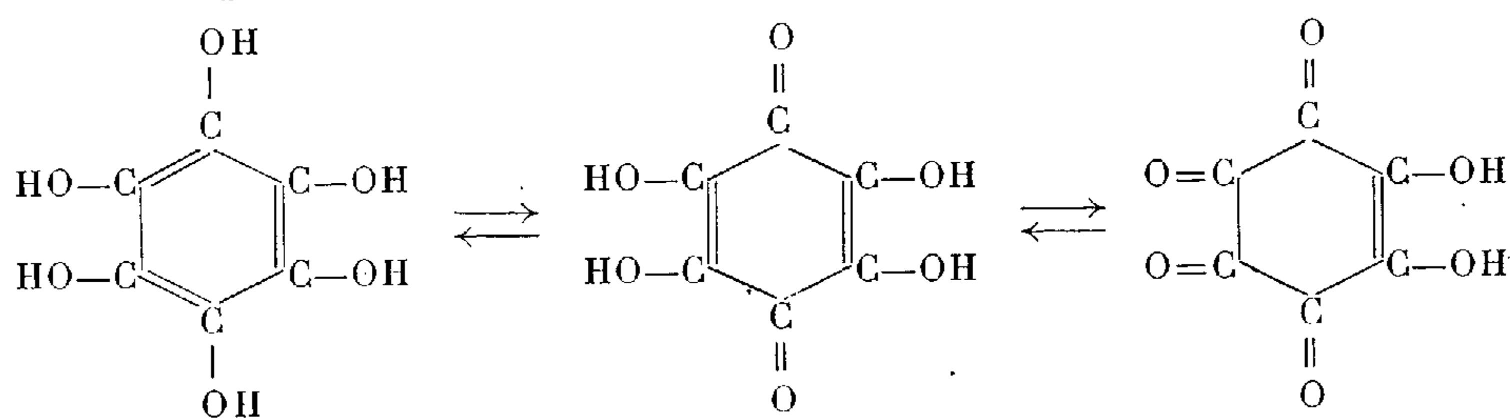
		TrQ.	RDZ.	THQ.	HHB.	CCN.	Mésoxal.	Témoin.
Nombre moyen de colonies.	N	29	50	74	84	31	28	24
	N_0	102	107	112	119	122	109	107
$\frac{N}{N_0} \times 100$ (%)		28	47	66	71	25	25	22

A la concentration retenue, on constate une augmentation progressive du pourcentage de survivants avec le degré de réduction. Dans la série des composés à 6 atomes de carbone, les propriétés protectrices varient avec le nombre d'hydroxyles portés par la molécule. Apparemment, les fonctions quinones ou l'accumulation des fonctions cétones ne semblent jouer aucun

rôle dans l'effet protecteur constaté pour la THQ et l'acide rhodizonique. Cette hypothèse semblerait confirmée par le fait que le triquinoyle et le mésoxalate sont inactifs. Cependant la différence de comportement des acides croconique et rhodizonique nous permet de préciser le rôle des fonctions quinones. En effet Souchay et coll. ont étudié le comportement polarographique des rhodizonates ([2]) et des croconates ([4]); ces auteurs ont démontré que la réversibilité du système RDZ-THQ permettait d'attribuer à l'ion rhodizonate une structure de quinone. Par contre, il n'existe aucune réversibilité dans le comportement du croconate et de son produit de réduction, ce qui permet de conclure que l'acide croconique et ses sels possèdent une structure de polycétones. Ce fait est à rapprocher du comportement du triquinoyle qui possède également une structure de polycétone ([2]) et se caractérise comme le croconate, par l'absence d'effet protecteur. Remarquons également que le système triquinoyle-RDZ n'est pas réversible, tandis que le système THQ-hexahydroxybenzène est réversible jusqu'à pH 7.



Il semble donc que l'effet protecteur soit lié à une structure chimique assurant une grande réactivité du point de vue de l'oxydo-réduction : les composés actifs se caractérisent, en effet, par l'existence dans la zone de pH considérée d'*un équilibre réversible* mettant en jeu la forme réduite et la forme quinonique correspondante.



Nous avons mesuré le facteur de protection pour chacun des trois composés actifs, pour une concentration de 5 mM/l à pH 6. Les résultats obtenus sont les suivants : 1,5 pour le rhodizonate, 2 pour la THQ et 2,5 pour l'hexahydroxybenzène; ceci confirme la gradation du pouvoir protecteur en fonction du degré de réduction.

Pour déterminer s'il y avait pénétration dans le milieu intracellulaire des composés protecteurs, nous avons opéré de la manière suivante : on introduit respectivement dans trois tubes à centrifuger 10 ml de tampon pH 6 et 20 ml d'une suspension de levure à 1 %. On ajoute dans le premier tube 60 mg de THQ et dans le second 60 mg d'hexahydroxybenzène; le troisième sert de témoin. *Après* 1 h *de contact*, la levure est lavée, puis séparée par centrifugation; ce lavage est répété trois fois.

Le culot de centrifugation de chacun des tubes est transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml et additionné d'un égal volume de tampon (suspension à 1 ‰). Les essais et le témoin sont alors irradiés, puis ensemencés suivant le protocole habituel. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Témoin.	THQ.	HHB.
Nombre moyen de colonies.	N	42	63	60
	N_0	140	115	130
$\frac{N}{N_0} \times 100$ (%)		30	55	46

Ceci semble démontrer la pénétration de la THQ et de l'HHB au travers de la membrane cytoplasmique (5).

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) J. L. SERIS et A. BRU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 791.

(2) P. SOUCHAY et F. TATIBOUET, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. C 108.

(3) Tétrahydroxyquinone et acide rhodizonique sont des produits du commerce; hexahydroxybenzène et acide mésoxalique ont été préparés par nous; triquinoyle et croconate de potassium nous ont été fournis par M. le Professeur P. Souchay.

(4) F. ARCAMONE, C. PRÉVOST et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 891.

(5) Ce travail a été réalisé avec l'assistance technique de B. Dupont.

(Laboratoire de Physiologie végétale approfondie, Faculté des Sciences et Centre Régional Anti-Cancéreux, Toulouse.)

GÉNÉTIQUE. — *Modifications de la couleur du plumage provoquées chez la Poule Leghorn blanche par injections répétées de sang de pintade grise. Caractère héréditaire de ces modifications.* Note (*) de M. **Jean Stroun**, Mme **Litza Stroun-Guttières**, MM. **Jean Rossi** et **Maurice Stroun**, présentée par M. Robert Courrier.

Après injections répétées de sang de pintade grise à des poules Leghorn blanches, les auteurs ont obtenu des volatiles dont le plumage coloré s'écartait du standard Leghorn. Ils étudient pendant deux générations la descendance d'un ♂ et d'une ♀ modifiés et constatent le caractère héréditaire des modifications.

Dans une Note précédente [1] nous avons rapporté les modifications de la couleur du plumage que nous avons observées en cinq générations de Leghorn blanches soumises à des injections répétées de sang de pintade grise (*Numida meleagris*). A chaque génération nous avons vu apparaître quelques ♂ et ♀ dont certains caractères n'étaient pas conformes au type standard. Les modifications obtenues, qui étaient stables, n'apparaissaient pas chez les Leghorn sur lesquels on pratiquait les injections, mais à la génération suivante, en dehors de tout traitement; il semblait que celui-ci agit au niveau des organes reproducteurs. Dans cette Note, nous étudions la descendance d'un ♂ et d'une ♀ Leghorn dont le plumage a été modifié après que leurs ascendants aient reçu du sang de pintade grise.

Matériel et méthode. — Nous en avons donné le détail dans notre Note précédente [1]. Rappelons que nous avons constitué un *groupe Leghorn de contrôle* (non traité), un *groupe Leghorn témoin* traité au sang de Leghorn et un *groupe Leghorn d'essai* traité au sang de pintade.

A partir de F_1 traité au sang de pintade (115 survivants ♂ et ♀), nous avons obtenu trois Leghorn dont le plumage s'écartait du standard : un ♂ cendré ayant des plumes chamois ou brunes tachées de gris (nº 25.315) et deux ♀ ayant quelques plumes tachées de noir, l'une qui devait mourir prématurement, l'autre qui porte le nº 25.050. Ces volatiles n'ont jamais reçu de sang. Nous considérons que le ♂ 25.315 et la ♀ 25.050 représentent F_0 de cette descendance modifiée que nous désignerons par F_m. Pour obtenir F_{m1}, nous avons croisé par insémination artificielle F_{m0} avec des Leghorn d'essai non modifiés et des Leghorn de contrôle; pour obtenir F_{m2}, nous avons croisé entre eux les animaux F_{m1}; d'autre part, nous avons pratiqué divers croisements entre F_{m1} et des Leghorn de contrôle. Nous avons attendu un mois et demi au moins entre des croisements différents utilisant les mêmes femelles. C'est au hasard que nous avons choisi dans chaque lot les animaux destinés à la reproduction.

Résultats. — *En* F_{m1}. — Nous observons les mêmes modifications que dans l'étude précédente lorsque nous administrions du sang de pintade. Rappelons qu'il s'agit premièrement d'une teinte de fond cendrée, parfois accompagnée d'un reflet doré, survenant d'abord sur la tête et le cou,

en capuchon, puis s'étendant à l'ensemble de l'animal, mais restant toujours plus intense sur la tête et le cou que sur le reste du corps. La seconde modification consiste en l'apparition, sans localisation particulière, de plumes plus ou moins tachées de gris ou de noir, au dessin irrégulier. La troisième, plus rare que les précédentes, se manifeste par des plumes dorées, chamois ou brunâtres avec souvent quelques taches grises ou noires; elle survient plus fréquemment chez le ♂ que chez la ♀. Tous ces phénomènes sont plus intenses, plus étendus et plus fréquents que dans les groupes d'essai traités au sang de pintade. Le duvet des plumes, qui restait alors blanc dans la majorité des cas transformés, devient ici plus souvent gris si le manteau est coloré. Nous avons obtenu à partir de :

A. ♂ 25.315 × 12 ♀ *Leghorn d'essai* F_3 *non modifiées* (*de* F_2 *traité*) : 170 survivants ♂ et ♀ ; 16 ♂ et 57 ♀ modifiés.

B. ♂ 25.315 × 6 ♀ *Leghorn de contrôle* : 50 survivants; 4 ♂ et 14 ♀ modifiés. Il n'est pas certain que l'étendue et l'intensité des modifications soient plus faibles qu'en A.

C. ♀ 25.050 × 6 ♂ *Leghorn d'essai* F_3 *non modifiés* (*de* F_2 *traité*) : Sur 7 ♀ survivantes, 2 ♀ modifiées.



En F_{m2}. — D'une part nous retrouvons les modifications survenues en F_{m1}. D'autre part nous voyons apparaître des caractères nouveaux. Nous obtenons des plumes de teinte fondamentale généralement grisâtre, sur laquelle s'imprime, en noir plus ou moins foncé, un dessin coucou ou pointé, un liséré et plus rarement des barres; le duvet de ces plumes est fréquemment gris. Les plumes sont moins souvent gris homogène. L'ensemble du manteau est modifié. Un certain nombre de volatiles ont ainsi un aspect coucou ou pointé gris noir : ce sont tous des ♀. Quelques-unes présentent des plumes dorées ou chamois sur le cou. Le manteau

des ♂ est parsemé de nombreuses taches noires irrégulières sur fond généralement cendré, le duvet étant blanc ou cendré. En outre de nombreux ♂ ont des plumes dorées, chamois ou brunâtres qui prédominent, sans y être exclusivement localisées, sur le dos, les épaules, les ailes. La coloration du manteau des ♂ est moins étendue que celle des ♀. Nous avons obtenu à partir de :

D. 20 ♀ × 8 ♂ *Leghorn* F_{m1} 25.315 *modifiés* (*issus de* A) : Sur 156 survivants ♂ et ♀, 31 ♂ modifiés dont 8 fortement tachetés, et 66 ♀ modifiées, dont 10 d'aspect coucou-pointé.

E. 11 ♀ × 6 ♂ *Leghorn* F_{m1} 25.315 *modifiés* (*issus de* A) *et traités au sang de pintade* : 75 survivants; 23 ♂ modifiés dont 11 fortement tachetés, et 28 ♀ dont 12 coucou-pointé, l'une ayant la plupart des plumes du cou chamois brunâtre.

F. 2 ♀ *Leghorn* F_{m1} 25.050 *modifiées* (*issues de* C) × 8 ♂ *Leghorn* F_{m1} 25.315 *modifiés* (*issus de* A) : 40 survivants; 10 ♂ modifiés dont 3 très tachetés, l'un ayant certaines plumes coucou, et 17 ♀ modifiées dont 4 coucou-pointé.

Dans les divers croisements entre, d'une part, les Leghorn F_{m1} 25.315 modifiés (issus de A), les deux Leghorn F_{m1} 25.050 modifiées (issues de C), et, d'autre part, des Leghorn de contrôle, les modifications observées sont plus faibles et semblables à celles obtenues en F_{m1}.

Discussion et conclusion. — A partir d'un ♂ et d'une ♀ Leghorn modifiés, issus d'ascendants de race Leghorn blanche traités au sang de pintade grise, nous avons obtenu deux générations d'animaux F_{m1} et F_{m2} dont le plumage coloré n'était pas conforme au standard Leghorn blanche; F_{m0}, F_{m1} et F_{m2} n'ont jamais reçu de sang, hormis le lot E (certains Leghorn F_{m1} modifiés issus du ♂ modifié F_{m0}). Les nouveaux caractères se transmettent aussi bien par les mâles que par les femelles, ils sont plus fréquents et plus intenses en F_{m2} qu'en F_{m1}. En F_{m2} nous voyons en outre apparaître un aspect du plumage coucou-pointé noir, inconnu en F_{m1} et dans les groupes de Leghorn d'essai traités au sang de pintade. L'administration de sang à certains F_{m1} n'accentue pas en F_{m2} les nouveaux caractères, mais augmente leur proportion. En revanche, le croisement des animaux transformés avec des Leghorn de contrôle peut atténuer les modifications propres à une génération donnée.

L'ensemble de nos observations nous paraît indiquer que des injections répétées de sang de pintade grise à des Leghorn de race blanche provoque des modifications de la couleur du plumage susceptibles de transmission héréditaire.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 781.

(*Clinique Universitaire de Médecine, Service C.R.I.N.A., Laboratoire Rossi et Lacta Gland* et *Institut Universitaire de Botanique, Genève.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action émétisante de catécholamines.* Note (*) de M. **Raymond Cahen**, présentée par M. Léon Binet.

Injectées par voie intrapéritonéale à des doses non mortelles, l'adrénaline et la noradrénaline exercent un effet émétisant chez le Chat et le Chien non anesthésiés, renforcé par l'administration d'un inhibiteur de la monoamineoxydase, bloqué par la yohimbine, le pentobarbital et le chloralose.

Alors que le mécanisme de l'effet émétisant des poisons ganglionnaires a été bien élucidé par les travaux de Cheymol et Quinquaud (1), celui des sympathomimétiques post-ganglionnaires n'a donné lieu qu'aux expériences de Hatcher et Weiss (2); ces auteurs, au cours d'expériences aiguës, ont observé l'effet vomitif de l'adrénaline appliquée localement sur l'*ala cinerea*. En raison du caractère artificiel de cette voie d'introduction et après la démonstration apportée par Wang et Borison (3) d'une zone chemoreceptrice spéciale, distincte du centre vomitif, il nous a paru nécessaire de reprendre cette étude après administration périphérique d'adrénaline et de noradrénaline, dont l'action émétisante par cette voie, n'avait à notre connaissance, jamais été signalée.

Matériel et méthode. — On a utilisé 20 chats des deux sexes d'un poids variant entre 1,8 et 4 kg et 16 chiens batards des deux sexes, d'un poids variant entre 7 et 18 kg, non anesthésiés, soumis à un jeûne préalable de 20 h. Suivant les conditions expérimentales précisées par Cheymol et Quinquaud (1) pour d'autres vomitifs, les chiens recevaient avant l'injection des catécholamines, 150 ml d'eau tiède par sonde gastrique. Afin d'éviter une différence de sensibilité individuelle, nous avons suivi une méthode croisée; l'essai était répété sur les mêmes animaux à 10 jours d'intervalle. Utilisant une méthode de tout ou rien, on s'est limité à noter l'apparition d'un vomissement, quelle qu'en soit l'intensité.

On a ainsi comparé soit diverses doses d'adrénaline et de noradrénaline seules, soit ces mêmes doses après injection d'iproniazide (30 mg/kg par voie intrapéritonéale 2 h auparavant). On a étudié aussi l'effet modificateur du chlorhydrate de yohimbine (5 mg/kg par voie intrapéritonéale une demi-heure auparavant) ou du pentobarbital sodique (6,5, 16,25 et 32,5 mg/kg par voie intrapéritonéale) ou du chloralose (100 mg/kg par voie intraveineuse 45 mn auparavant). Le soluté officinal d'adrénaline à 1 ‰ et la solution de bitartrate de noradrénaline à 2 ‰ étaient injectés à des doses qui, exprimées en base, variaient entre 100 et 1000 μg/kg de poids corporel par voie intrapéritonéale et entre 150 et 500 μg/kg par voie intraveineuse.

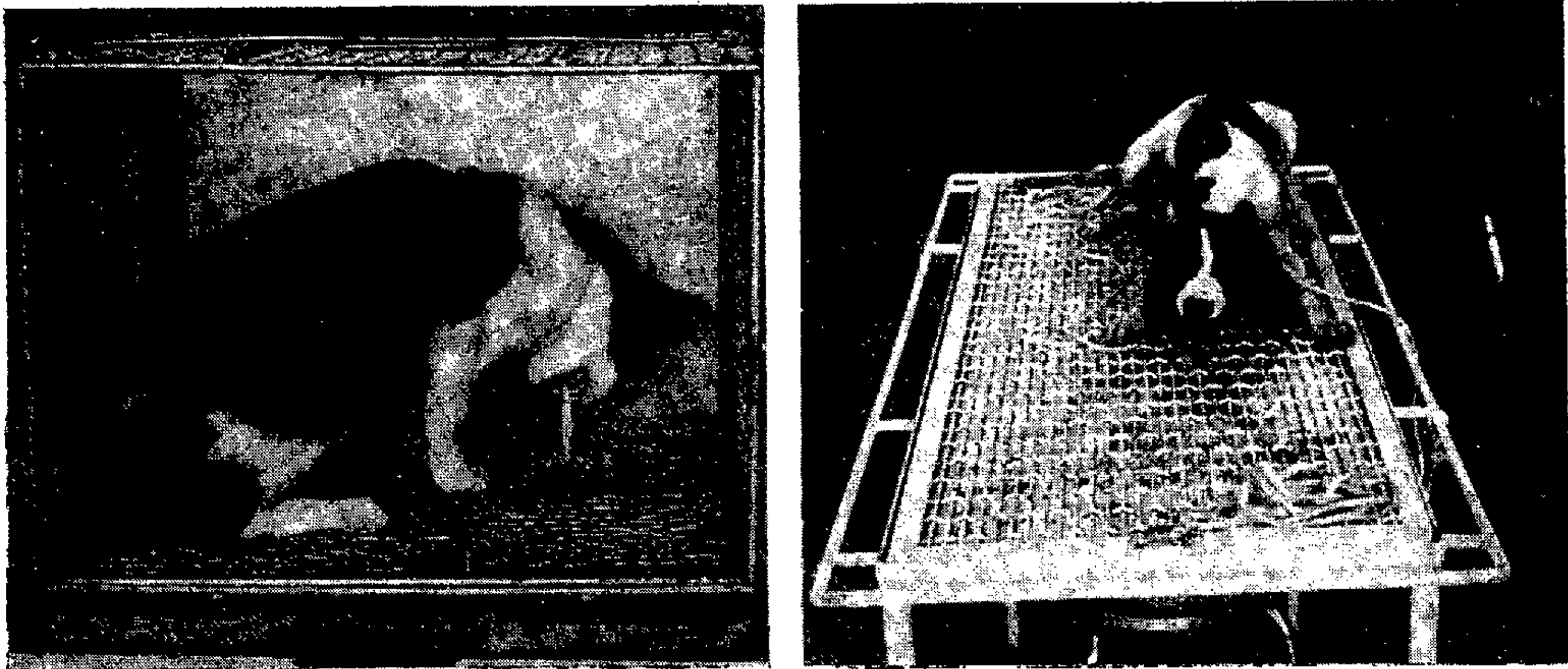
Résultats. — L'effet vomitif d'une même dose se reproduit régulièrement sans donner lieu ni à un phénomène de tolérance, ni à un réflexe conditionné. Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Action émétisante de l'adrénaline.

Adrénaline (kg par admin.)		I. P. H. (30 mg/kg).		Proportion d'animaux montrant un effet émétisant.					
				Après yohimbine.		Sans I. H. P. Après pentobarbital sodique.			Après chloralose
Dose.	Voie.	Avant.	Après.	1 mg/kg.	5 mg/kg.	6,5 m/kg.	16,25 mg/kg.	32 mg/kg.	(100 mg/kg).
				I. — *Chats.*					
100	I. P.	2/8	5/8	–	–	2/2	–	–	–
150	»	3/7	5/7	–	–	–	–	–	–
250	»	11/13	–	–	1/7	1/1	4/6	0/3	–
500	»	2/2	–	–	–	–	–	–	–
1 000	»	2/2	–	1/1	0/1	–	–	–	–
500	I. V.	0/4	–	–	–	–	–	–	–
				II. — *Chiens.*					
250	I. P.	9/15	6/9	–	0/4	0/1	–	0/3	0/5
500	»	2/2	–	–	–	–	–	–	0/2
150	I. V.	0/3	–	–	–	–	–	–	1/8
250	»	0/6	5/6	–	–	–	–	–	–
				I. — *Chats.*					
Noradrénaline.									
500	I. V.	0/4	2/4	–	–	–	–	–	–
				II. — *Chiens.*					
250	I. P.	5/11	–	–	–	–	–	0/2	–
150	I. V.	4/5	4/4	–	0/4	–	–	0/2	–
250	I. V.	4/9	4/7	–	–	–	–	–	–

1° *Effet des catécholamines seules.* — Quelles que soient les doses injectées et qui ne sont pas mortelles, l'adrénaline et la noradrénaline sont émé-



Effet vomitif de l'adrénaline 150 µg/kg par voie intrapéritonéale chez le Chat et 250 µg/kg par la même voie chez le Chien.

tisantes, injectées par voie intrapéritonéale. Injectée par voie intraveineuse l'adrénaline est inefficace aux doses utilisées. La figure 1 illustre un exemple de l'effet vomitif de l'adrénaline chez le Chat et le Chien.

2° *Effet des catécholamines après administration d'un inhibiteur de la monoaminoxydase.* L'iproniazide ([4]) sensibilise à l'effet émétisant de la noradrénaline et de l'adrénaline même par voie intraveineuse.

3° *Effet modificateur d'un adrénolytique.* — La dose de 5 mg/kg de chlorhydrate de yohimbine supprime pratiquement l'effet vomitif de l'adrénaline.

4° *Effet des anesthésiques généraux.* — Le pentobarbital sodique à faible dose diminue et à forte dose supprime l'action émétisante de l'adrénaline et de la noradrénaline. Il en est de même du chloralose à dose anesthésique chez le Chien, alors que l'action vasculaire, respiratoire et intestinale de l'adrénaline persistent. Cet effet des dépresseurs centraux qui résulte probablement d'une diminution de l'excitabilité du centre vomitif, mérite d'être rapproché de l'effet inhibiteur, observé par Cheymol et Quinquaud ([1]), que la yohimbine et le chloralose exercent exclusivement sur les poisons émétisants à action centrale.

Conclusions. — L'injection intrapéritonéale de doses élevées mais non mortelles de catécholamines exerce une action émétisante chez le Chat et le Chien non anesthésiés; l'injection intraveineuse d'adrénaline se montre inefficace. L'effet vomitif des catécholamines est augmenté par administration d'un inhibiteur de l'aminoxydase. L'effet de l'adrénaline est bloqué par l'injection préalable d'un adrénolytique ou d'anesthésiques généraux. Ces résultats confirment les conclusions discutables qu'on pourrait tirer d'une expérimentation exclusive sur des animaux anesthésiés et limitée à une seule voie d'administration.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) J. Cheymol et A. Quinquaud, *Thérapie*, 2, 1946, p. 57.

(2) R. A. Hatcher et S. Weiss, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 22, 1923, p. 139.

(3) S. C. Wang et H. Borison, *Arch. Neurol.* et *Psychiat.*, 63, 1950, p. 928.

(4) Nous avons observé que l'iproniazide seule exerce un effet émétisant de courte durée sur 2/9 chiens et 9/15 chats, peut-être par accumulation des catécholamines endogènes.

(*Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort, Seine.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Culture de bactéries hétérotrophes en milieu minéral.* Note de MM. **Benoît Wurtz** et **Jean-Marie Schmaltz**, présentée par M. Roger Heim.

La difficulté d'obtenir des cultures pures de *Nitrosomonas* est bien connue et a été soulignée par de nombreux auteurs. Les subcultures répétées en milieu strictement minéral ne suffisent pas pour éliminer les contaminants hétérotrophes et il y a quelques années encore, Meiklejohn [4] affirmait que la seule technique permettant d'obtenir une culture pure consiste dans l'emploi des gels de silice suivant le principe même indiqué par Winogradsky [5]. Comme le remarque Engel [1] ce fait est surprenant étant donné qu'on pourrait s'attendre, en raison des conditions de culture, à ce que les autotrophes se développent d'une façon largement préférentielle. Pour expliquer cette anomalie on a été amené à admettre que divers contaminants hétérotrophes se multiplient dans les solutions minérales aussi bien que *Nitrosomonas* et le bien-fondé de cette hypothèse a pu être démontré par Gundersen [2]. Cet auteur a constaté qu'après 16 jours de culture en milieu de Winogradsky, trois types d'hétérotrophes accompagnant le *Nitrosomonas europæa* (deux *Pseudomonas* et *Hyphomicrobium vulgare*) se multiplient en proportions notables. Le mécanisme même de cette multiplication, cependant, n'est pas connu.

Le milieu utilisé par Gundersen, comme ceux, d'ailleurs employés par la plupart de ses devanciers, renferme du $CaCO_3$: les bactéries se fixent électivement à la surface des particules insolubles de ce composé, de sorte que, malgré la multiplication des germes, la phase liquide surnageante reste limpide.

Le milieu que nous avons utilisé pour nos essais ne comporte au contraire qu'une phase liquide homogène. Ce milieu mis au point par Lewis et Pramer [3] présente la composition suivante : $(NH_4)_2SO_4$, 2,5 g; HNa_2PO_4, 13,5 g; H_2PO_4K, 0,7 g; $MgSO_4.7H_2O$, 0,1 g; $HNaCO_3$, 0,5 g; $FeCl_3.6H_2O$, 14,4 mg; $CaCl_2.2H_2O$, 18,4 mg; H_2O, 1000 ml (pH 8,0).

Par ensemencement de terreau dans cette solution minérale et incubation à 28°C pendant quelques jours, nous avons pu obtenir une culture mixte de *Nitrosomonas* qui, après une vingtaine de repiquages dans le milieu minéral, renfermait toujours une forte proportion de contaminants hétérotrophes. Ceux-ci ont été obtenus en culture pure par étalement sur plaques de gélose et identifiés provisoirement à des bactéries appartenant aux groupes suivants : *Pseudomonas* (cinq représentants), *Achromobacter* et *Bacillus* (*cereus* ?). Ces germes entretenus isolément en culture pure, en milieu organique (gélose nutritive) ont été ensemencés, mélangés en proportions équivalentes, en milieu de Lewis et Pramer, en évitant soigneusement d'entraîner la moindre trace de matière organique, soit en partant de colonies dont on ne prélève que la partie superficielle, soit en utilisant des germes

cultivés en bouillon, récoltés par centrifugation et débarrassés de toute trace de milieu par huit lavages à l'eau physiologique.

Une dizaine de fioles identiques, renfermant chacune 30 ml de milieu minéral stérile sont ensemencées avec le mélange de germes à raison de cinq gouttes par fiole et incubées à 28°C. Au moment du prélèvement, le volume de chaque récipient est ramené stérilement à 30 ml : on détermine le nombre de germes totaux vivants par la méthode ordinaire des numérations sur plaques de gélose. Les résultats de quatre expériences effectuées dans ces conditions figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Croissance des hétérotrophes isolés d'une culture mixte de Nitrosomonas, *en milieu minéral.*
(Nombre de germes par millilitre $\times 10^4$.)

	Durée d'incubation (jours).							
	0.	1.	2.	4.	6.	7.	10.	16.
Expérience n° I............	110	–	–	–	1790	–	1835	2515
» II...........	100	–	–	–	1840	–	1765	1945
» III..........	90	–	800	990	–	1130	–	–
» IV..........	10	975	–	–	–	–	–	–

Ces observations montrent que dans un milieu dépourvu de toute matière organique, des bactéries hétérotrophes retirées d'une association avec le *Nitrosomonas* sont susceptibles de se multiplier — fait qui n'avait pas été mis en évidence dans l'expérience de Gundersen — en l'absence de toute bactérie autotrophe.

Un essai analogue a été tenté avec les germes suivants (provenant de collections), ensemencés isolément : *Pseudomonas fluorescens, Escherichia Coli, Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis.* Les résultats rassemblés dans le tableau II montrent que les deux espèces Gram-négatives (*P. fluorescens* et *E. Coli*) se multiplient dans le milieu minéral, alors que les deux Gram-positives ne s'y divisent pas.

TABLEAU II.

Croissance de différents hétérotrophes en milieu minéral.

	Nombre de germes/ml $\times 10^4$.							Nombre de germes par ml $\times 10^2$.		
Germes.........	*Ps. fluorescens.*		*E. Coli.*			*St. aureus.*		*B. subtilis.*		
Expériences......	I.	II.	I.	II.	III.	I.	II.	I.	II.	III.
Temps d'incubation (jours) :										
0......................	68	24	19	6	14	24	20	300	30	4
1......................	1232	1230	306	–	337	32	–	158	9	4
2......................	1195	–	–	812	–	17	17	267	7	3
3......................	1095	1140	1448	935	765	–	14	241	10	–
4......................	890	–	1420	–	–	20	14	65	9	4
8......................	–	825	–	–	1400	–	–	–	–	–

La multiplication de certains hétérotrophes en l'absence rigoureuse de toute matière organique a été confirmée encore par l'obtention de subcultures faites en série en milieu minéral, excluant donc tout apport éventuel (par l'inoculat) de matière organique. L'évolution de ces subcultures (hétérotrophes de la culture mixte, *P. fluorescens*, *E. Coli*) indiquée dans le tableau III, montre que le facteur de multiplication, pendant les premiers jours de la croissance est de l'ordre de 100 à 200 pour les germes étudiés. Un dernier essai, enfin, portant sur la longévité de ces bactéries en milieu minéral a montré qu'elle atteint facilement deux mois (inoculat : 625.10^4 germes/ml; après deux mois : $4\,570.10^4$).

TABLEAU III.

Subcultures d'hétérotrophes en milieu minéral.
(Nombre de germes par millilitre $\times 10^4$.)

Germes	Mélange d'hétérotrophes.			*P. fluorescens.*		*E. Coli.*	
Subcultures	1re.	2e.	3e.	1re.	2e.	1re.	2e.
Temps d'incubation (jours) :							
0	16	15	11	5	19	6	7
1	1235	1630	1062	1553	1198	724	185
2	–	1485	2172	–	1376	–	418
3	1560	1645	–	1636	–	965	–

La conclusion qui se dégage de l'ensemble de ces observations est donc la suivante : un certain nombre de germes hétérotrophes (*Pseudomonas*, *E. Coli*) ensemencés dans le milieu minéral de Lewis et Pramer se révèlent aptes à utiliser la seule source carbonée qu'il renferme, le bicarbonate de sodium, et se multiplient dans ce milieu sans que la présence d'un autotrophe soit nécessaire. L'hypothèse suivant laquelle, dans les cultures mixtes, les hétérotrophes se développeraient aux dépens de la matière organique élaborée par les autotrophes ne paraît donc pas nécessaire.

(1) H. ENGEL, in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 5, n° 2, Springer, 1960, p. 664.
(2) K. GUNDERSEN, *Plant and Soil*, 7, 1955, p. 26.
(3) LEWIS et PRAMER, *J. Bact.*, 76, 1958, p. 524.
(4) J. MEIKLEJOHN, *J. Gal. Microbiol.*, 4, 1950, p. 185.
(5) S. WINOGRADSKY, *Étude sur la microbiologie du sol*, Masson et Cie, Paris.

VIROLOGIE. — *Une virose de* Thaumetopœa wilkinsoni *Tams. et ses rapports avec la polyédrie cytoplasmique de* Thaumetopœa pityocampa *Schiff.* Note (*) de MM. **Émile Biliotti, Constantin Vago** et **Joseph Halperin**, transmise par M. Clément Bressou.

Une virose à polyèdres cytoplasmiques a été mise en évidence chez le Lépidoptère *Thaumetopœa wilkinsoni* en provenance d'Israël. La virulence du virus de *Th. wilkinsoni* vis-à-vis des larves de *Thaumetopœa pityocampa* et du virus de *Th. pityocampa* pour les larves de *Th. wilkinsoni* est montrée expérimentalement.

Dans le cadre d'une enquête générale sur les facteurs biologiques de limitation de population de *Thaumetopœa pityocampa* Schiff. et des espèces voisines dans le bassin méditerranéen, faisant suite à une première étude réalisée en France (2), nous avons été amenés à étudier des prélèvements de chenilles de *Thaumetopœa wilkinsoni* Tams. en provenance d'Israël.

Dans de tels échantillons, nous avons pu déterminer entre autres maladies, (mycoses, septicémies bactériennes) une virose à polyèdres. Les examens cytologiques et histologiques ont montré que cette affection est essentiellement localisée dans la paroi du tube digestif, qui dans certains cas prend une couleur blanchâtre. Les corps d'inclusion polyédriques sont situés en grand nombre dans le cytoplasme des cellules, le noyau en étant exempt. Ces polyèdres sont solubles dans les bases faibles et libèrent, après traitement au bicarbonate de sodium à 0,5 % des corpuscules cocciformes visibles au microscope électronique et ayant un diamètre moyen de 50-70 mμ. Des formes allongées ou bacillaires sont absentes. Toutes ces caractéristiques permettent de ranger cette maladie parmi les viroses à polyèdres cytoplasmiques (1), avec pour agent un Smithiavirus (*S. wilkinsoni*).

En vue de l'emploi de la lutte virologique contre *Th. wilkinsoni* en Israël, la multiplication massive de ce virus était à prévoir.

Nous rappelons qu'à partir d'un virus mis en évidence et isolé en France de la processionnaire du pin, *Th. pityocampa* (7), des traitements de lutte biologique ont été efficacement réalisés contre ce ravageur (3). Après avoir multiplié le virus sur des élevages massifs de ce Lépidoptère, un produit industriellement exploitable, a été préparé et utilisé par poudrage aussi bien avec appareils à traction que par hélicoptère [(6), (4)]. Les résultats obtenus ont fait envisager une lutte semblable contre la processionnaire du pin dans d'autres pays, et notamment en Afrique du Nord et en Proche-Orient.

Ceci était le cas pour Israël où les populations de chenilles de Processionnaires du pin contre lesquelles la lutte a été prévue n'appartiennent

pas à l'espèce *Th. pityocampa* mais à *Th. wilkinsoni*. De ce fait, et tenu compte de la spécificité généralement assez stricte des virus d'Insectes, il ne semblait pas sûr à première vue, de pouvoir employer la matière infectieuse obtenue en France, à partir de l'espèce *pityocampa*. Aussi, avons-nous organisé l'envoi systématique, pour examen virologique, de larves malades récoltées sur place.

Étant donné la ressemblance, si non l'identité des symptômes externes, des lésions d'organes, de la localisation des corps d'inclusion et enfin de la nature du virus entre les maladies de *Th. pityocampa* (8) et *Th. wilkinsoni*, il était intéressant de vérifier s'il n'existait pas une affinité réciproque entre viroses et espèces de *Thaumetopœa*.

Dans ce but, nous avons tout utilisé les polyèdres cytoplasmiques extraits de *Th. wilkinsoni* pour infecter des larves au premier âge de *Th. pityocampa*.

Dans le cadre d'un essai comprenant cinq lots témoins et autant de traités, vingt larves néonates de *Th. pityocampa* par lot sont alimentées normalement pendant deux jours et transférées ensuite sur branches traitées avec une suspension de polyèdres *wilkinsoni* titrant environ 1 million de polyèdres par millilitre. Au cours de l'élevage réalisé à 18°, sous cloches plastiques avec fonds interchangeables, nous avons noté une mortalité moyenne de 27 % commençant le 11e jour après le traitement et s'échelonnant sur toute la vie larvaire. La mortalité moyenne des lots témoins était de 3 %. L'examen microscopique de l'intestin des chenilles mortes a révélé la présence de polyèdres ayant la taille, la forme et une localisation semblables à ceux provenant de la maladie spontanée.

En deuxième lieu, nous avons essayé de réaliser un essai dans le sens inverse c'est-à-dire en traitant, dans des conditions semblables à celles décrites plus haut, des larves de *Th. wilkinsoni* de premier et deuxième âges avec des polyèdres provenant de *Th. pityocampa*. La mortalité enregistrée était de 16 % contre 6 % chez les témoins. Toutefois, l'élevage a dû être arrêté au bout de trois semaines à cause des difficultés que nous avons rencontrées pour maintenir ces larves originaires d'Israël.

Ces essais, tout en appelant à des répétitions et à des expériences à plus large échelle, montrent l'existence d'une affinité du virus de la polyédrie cytoplasmique de *Th. wilkinsoni* vis-à-vis de l'espèce *Th. pityocampa* et de même du virus de *Th. pityocampa* vis-à-vis de *Th. wilkinsoni*. On peut envisager la possibilité de l'identité des deux virus et une étude comparative sérologique serait indiquée. On peut également concevoir ce cas comme un exemple du phénomène de spectre de virulence, les deux espèces de *Thaumetopœa* étant situées très près l'une de l'autre dans ce spectre. Nous envisageons à l'heure actuelle des essais comparatifs sur des populations expérimentales importantes et ensuite sur des parcelles dans la nature.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) G. H. Bergold, K. Aizawa, K. M. Smith, E. A. Steinhaus et C. Vago, *Internat. bull. bact. nomencl. taxon.*, 10, 1960, p. 259-262.

(2) E. Biliotti, *Rev. Path. Vég. Entom. Agr.*, 38, 1959, p. 149-155.

(3) E. Biliotti, P. Grison, R. Maury et C. Vago, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 45, 1959, p. 407-411.

(4) P. Grison, R. Maury et C. Vago, *Rev. Forest. franç.*, 5, 1959, p. 353-370.

(5) J. Halperin, *Rep. Forest. Res. Inst. Israël*, 12, 1960, p. 1-5.

(6) D. Martouret, R. Maury et C. Vago, *C. R. 4e Congr. intern. Protect. Vég. Hambourg*, 1, 1957, p. 889-890.

(7) C. Vago, *Entomophaga*, 3, 1958, p. 35-37.

(8) C. Vago, *Entomophaga*, 4, 1959, p. 311-314.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Zoologie agricole, Antibes, Laboratoire de Cytopathologie, Saint-Christol* et *Institut de Recherches forestières d'Israël.*)

CANCÉROLOGIE. — *Transmission de la leucémie de Friend avec apparition de chloroleucémies.* Note de M. **Antonio Chamorro**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans des recherches sur la leucémie de Friend nous avons constaté : 1° l'infectivité des organes intervenant dans la fécondation, la gestation et l'allaitement; 2° la transmission aux première et deuxième générations, avec apparition de leucémies myéloïdes et de chloroleucémies qui sont transmissibles par des extraits acellulaires.

Dans une Note précédente (1), nous avons signalé avoir isolé, chez les souris de la lignée Suisse élevées au laboratoire, deux souches d'un virus ne provenant pas du carcinome d'Erhlich et capables de provoquer une leucémie semblable à celle décrite par Friend (2).

1. *Caractéristiques de deux souches autochtones.* — L'étude de ces souches a montré des différences cliniques et hématologiques qui peuvent être résumées ainsi : 1° pour la souche R_2 la latence est de 30 à 45 jours, avec environ 50 % de prises positives; le foie est infiltré de façon précoce et le rapport du poids rate-foie est de 1 : 4,5. Dans le sang, les érythroblastes et les « cellules de Friend » sont nombreuses et d'apparition précoce; 2° pour la souche LS_2 la latence est de 10 à 15 jours avec environ 100 % de prises positives. L'infiltration du foie est tardive et le rapport du poids rate-foie de 1 : 2,8. Dans le sang, les érythroblastes et les « cellules de Friend » sont rares et d'apparition tardive.

Pour cette étude comparative, nous avons inoculé 38 portées de souris appartenant aux lignées Suisse, XVII et RIII.

2. *Infection par voie orale.* — Nous avons recherché précédemment la contagion de type horizontal avec des résultats négatifs (1). Nous avons par la suite recherché la possibilité d'infection de la mère saine par des petits inoculés. Neuf portées âgées de 2 à 12 jours ont été inoculées par la voie intrapéritonéale. Dans trois cas, la mère ayant dévoré une partie des petits, a contracté la leucémie de Friend. L'infection par voie orale a été confirmée par l'administration de rates fraîches, prélevées sur des animaux malades, à des souris âgées d'un mois. Par contre, les essais effectués par l'administration orale des extraits acellulaires sont restés négatifs.

3. *Infectivité des organes ayant un rôle dans la fécondation, la gestation et l'allaitement.* — En vue de recherches sur la transmission verticale de la maladie, nous avons voulu préciser le pouvoir infectant des extraits acellulaires des organes appartenant à des animaux malades. Ce pouvoir par ordre décroissant a été le suivant : testicules, vésicule séminale-prostate, glande mammaire, liquide amniotique, placenta et embryon. Avec les extraits de glandes mammaires, nous avons en outre constaté l'apparition d'une leucémie myéloïde et d'une chloroleucémie. Pour cette étude 22 portées de souris ont été inoculées.

4. *Transmission à la première génération avec apparition de leucémies myéloïdes et de chloroleucémies.* — Nous avons réalisé trois sortes de croisements.

1er groupe : mâle sain et femelle malade;

2e groupe : mâle malade et femelle saine;

3e groupe : mâle et femelle malades.

A la suite de ces croisements nous avons constaté : diminution de la fertilité, interruption de la gestation vers le 12e jour par réabsorption des œufs, expulsion des fœtus morts, mort des femelles au moment de la mise-bas par impossibilité d'expulser les fœtus morts, naissance des petits sans vitalité qui meurent dans les tous premiers jours, abandon des petits par leur mère à cause du manque de sécrétion lactée. Parmi les très nombreux croisements effectués, nous avons obtenu 21 portées composées d'un nombre restreint de sujets. D'un total de 146 petits, 65 seulement étaient vivants à la fin du troisième mois. A cette date aucun animal n'était encore atteint, cliniquement, de leucémie. De ces 65 animaux, 14 ont présenté une leucémie de Friend après une latence de 4 à 13 mois; 8 une leucémie myéloïde après une latence de 5 à 17 mois et 5 une chloroleucémie après une latence de 5 à 9 mois. Trois chloroleucémies sont apparues dans la lignée Suisse et deux dans la lignée XVII. Au total, 27 leucémies parmi 65 souris (40 %).

Sur 32 animaux appartenant à 12 portées descendant de mères malades, 12 souris ont présenté une leucémie, soit 7 leucémies de Friend, 4 leucémies myéloïdes et 1 chloroleucémie.

Sur 14 animaux appartenant à 4 portées descendant de pères malades, 6 souris ont été atteintes de leucémie, soit 3 leucémies de Friend, 2 leucémies myéloïdes et 1 chloroleucémie.

Sur 19 animaux appartenant à 5 portées descendant de mères et de pères malades, 9 sont devenus leucémiques, soit 5 leucémies de Friend, 1 leucémie myéloïde et 3 chloroleucémies. Le nombre de chloroleucémies dans ce groupe est d'environ six fois supérieur à celui du premier groupe.

5. *Transmission à la deuxième génération.* — La transmission par des parents malades au moment de la fécondation ayant été constatée dans l'expérience précédente, nous nous sommes proposé de voir si les animaux de la première génération encore non malades étaient capables de transmettre la maladie à la deuxième génération. Nous avons conservé en observation sept portées totalisant 27 animaux. Pendant une période d'observation qui est actuellement de 12 mois, nous avons constaté 13 leucémies de Friend après une latence de 4 à 10 mois et 2 de type myéloïde après une latence de 9 à 10 mois. Il est à remarquer la diminution du nombre de leucémies myéloïdes et l'absence de chloroleucémies. Cependant, il reste encore 10 animaux en observation.

6. *Transmission par greffe, plasma et extraits acellulaires de leucémies de type myéloïde de la première génération et leurs passages.* — Nous avons

greffé 77 portées de souris de lignées Suisse et XVII avec suspension cellulaire d'organes leucémiques, mais dans la majorité de cas, avec le sang ou la suspension des globules, après la séparation du plasma par centrifugation à 4 000 t/mn pendant 10 mn. Le plasma a été inoculé à 30 portées et les extraits acellulaires à 116 portées.

Un certain nombre de ces leucémies se sont montrées greffables et nous avons sélectionné deux souches qui sont entretenues par passages. Une de ces souches est actuellement à son quatrième passage. Le plasma sanguin montre un pouvoir infectant. Les extraits acellulaires sont actifs pour transmettre la leucémie de type myéloïde, mais les extraits acellulaires de chloroleucémie transmettent une leucémie de type myéloïde sans coloration verte des ganglions. Par contre, deux extraits acellulaires de leucémies myéloïdes (une, de la lignée Suisse; l'autre, de la lignée XVII) ont provoqué des chloroleucémies.

7. *Tumeurs sous-cutanées greffables.* — A la suite des greffes de sang par la voie intrapéritonéale, signalées dans le paragraphe précédent, nous avons constaté deux cas de tumeurs sous-cutanées apparues dans le trajet suivi par l'aiguille d'injection. Une troisième tumeur sous-cutanée est apparue après injection intrapéritonéale de plasma et une quatrième après injection sous-cutanée d'une suspension cellulaire.

Ces tumeurs et leurs passages ont été greffées chez 20 portées de souris jeunes ou adultes. Une de ces tumeurs, actuellement à son quatrième passage, présente une croissance très rapide; une semaine après la greffe, la tumeur mesure 1 × 1 cm, et à la fin de la deuxième semaine environ 2 × 4 cm.

Les résultats de ces recherches posent la question de savoir si un seul virus est responsable de ces différents types de leucémies, ou s'il s'agit de plusieurs virus présents dans les extraits acellulaires de leucémie de Friend qui sont démasqués ou réactivés par le type de passage que nous avons pratiqué.

(1) A. Chamorro, R. Latarjet, P. Vigier et F. Zajdela, in *Tumour viruses of murine origin*, Churchill Ltd, London, 1962, p. 176.

(2) C. Friend, *J. Exp. Med.*, 105, 1957, p. 307.

(Laboratoire Pasteur, Institut du Radium,
Service de Cancérologie de l'Institut Pasteur, 26, *rue d'Ulm, Paris,* 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence et nature immunochimique de L'α_2-globuline anormale observée dans le sérum de Rat porteur d'hépatome greffé.* Note (*) de MM. **Jean M. Fine**, **Georges A. Boffa** et **François Zajdela**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que, chez le Rat porteur d'hépatome greffé type Zajdela, souches C et D, existe une dysprotéinémie caractérisée essentiellement par la présence d'une globuline anormale de mobilité électrophorétique α_2 et dont la position en électrophorèse en gel d'amidon évoque une structure macromoléculaire.

Pour essayer d'identifier immunochimiquement cette globuline nous avons recherché par l'analyse immunoélectrophorétique et les techniques de double diffusion en gélose :

a. si cette protéine est précipitée par un immunsérum de lapin antisérum de rat normal;

b. si cette protéine est précipitée par un immunsérum de lapin antiascite de rat porteur d'hépatome greffé (le liquide d'ascite contient en effet une quantité importante de cette globuline α_2);

c. enfin, à préciser, par des expériences d'absorptions croisées, la nature immunochimique de cette globuline et sa spécificité.

Matériel :

— Immunsérum de lapin antisérum de rat normal souche Wistar (immunsérum ASRN n° LR 4, révélant, en immunoélectrophorèse, 16 constituants antigéniques dans le sérum total de rat) ([2]).

— Immunsérum de lapin anti liquide d'ascite de rat porteur d'hépatome (immunsérum A. L. A. H.).

— Immunsérum A. L. A. H. épuisé par du sérum de rat normal.

— Immunsérum A. L. A. H. épuisé par du sérum de rat porteur d'hépatome.

Techniques. — L'analyse immunoélectrophorétique est effectuée selon la microméthode de Scheidegger ([3]). Les réactions de précipitation en gélose par double diffusion selon la méthode d'Ouchterlony ([4]).

Résultats. — L'étude comparative, par analyse immunoélectrophorétique du sérum de rat normal et du sérum de rat porteur d'hépatome, effectuée à l'aide d'un immunsérum de lapin antisérum de rat (LR4) ne révèle pas de constituant particulier dans le sérum de rat porteur d'hépatome. Par contre, l'utilisation d'un immunsérum de lapin anti-liquide d'ascite de rat porteur d'hépatome, met en évidence dans le sérum et dans le liquide d'ascite des rats tumoraux, une ligne de précipitation supplémentaire.

Cette ligne a un aspect « à double courbure » et, une mobilité α_2-globuline. Nous désignerons provisoirement la protéine responsable de cette réaction de précipitation sous le nom d'α_2-H (H, hépatome).

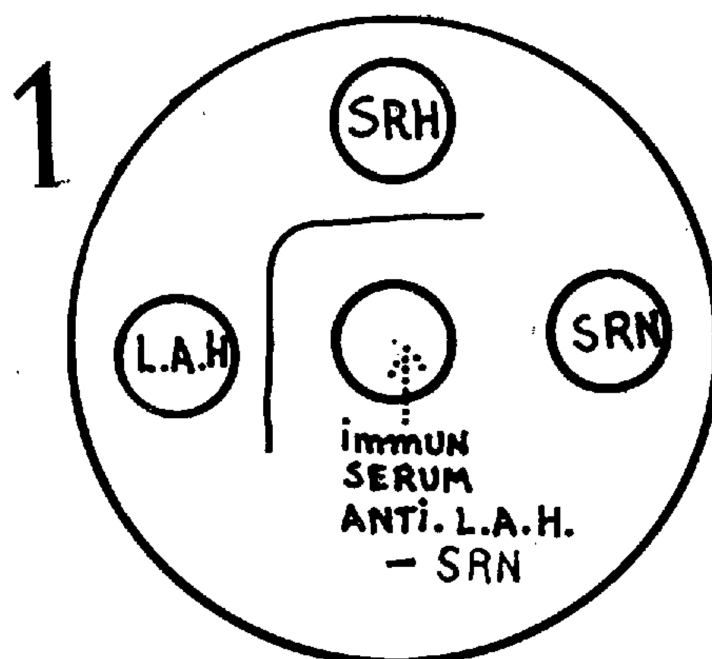


Fig. 1. — Double diffusion en gélose : SRN, sérum de rat normal; SRH, sérum de rat porteur d'hépatome; LAH, liquide d'ascite hépatome, immunsérum-antiliquide-ascite-hépatome épuisé par les protéines du sérum de rat normal.

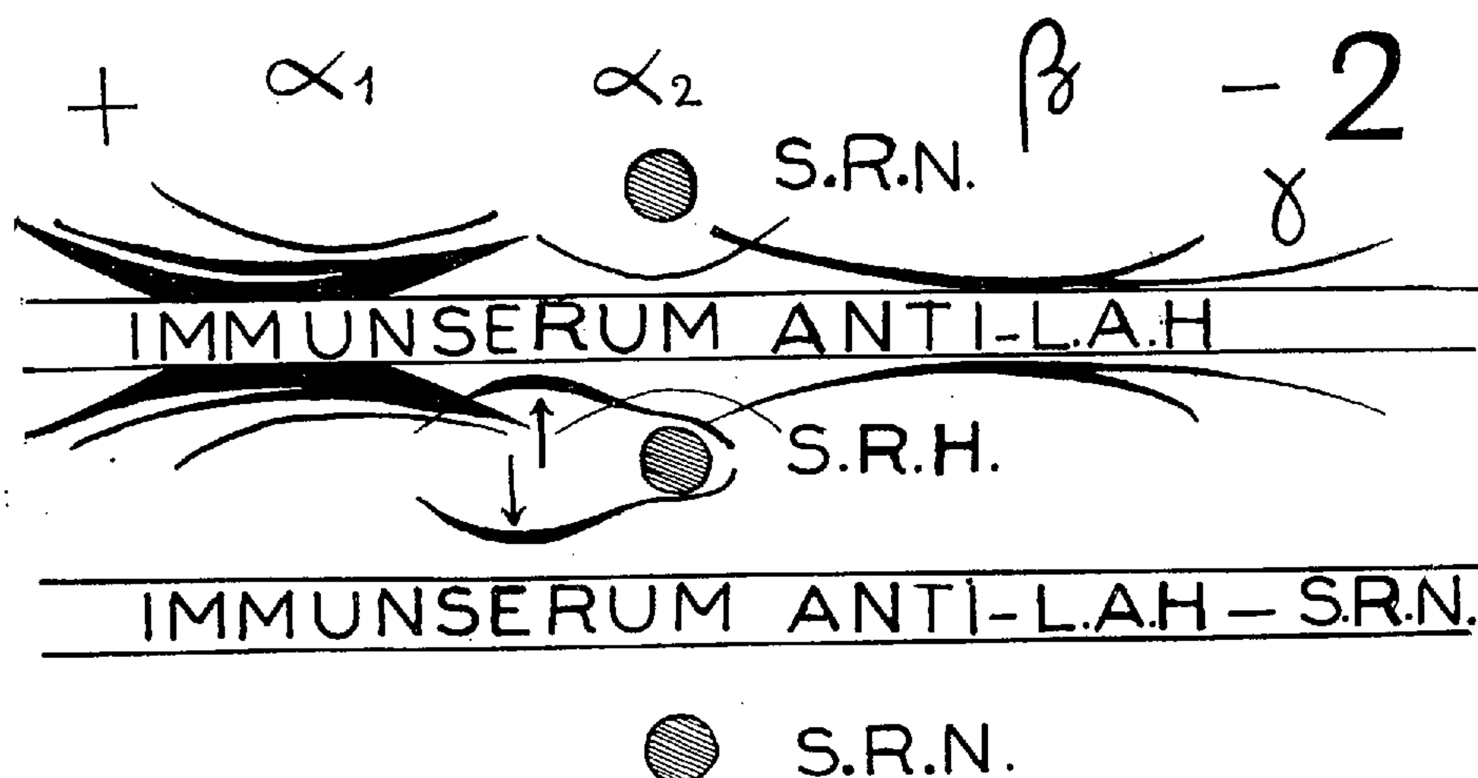


Fig. 2. — Immunoélectrophorèses de sérum de rat normal (SRN) et de sérum de rat porteur d'hépatome (SRH) effectuées à l'aide d'immunsérum de lapin antiliquide d'ascite d'hépatome (anti-L. A. H.) utilisé pur et après épuisement par les protéines du sérum de rat normal (anti-L. A. H.-SRN).

La flèche indique la ligne de précipitation correspondant à l'α_2-globuline de l'hépatome.

Afin de vérifier la spécificité antigénique de ces réactions nous avons recherché, si l'anticorps anti α_2-H présent dans l'immunsérum anti-ascite-hépatome était neutralisé par du sérum de rat normal ou uniquement par du sérum de rat porteur d'hépatome. Comme on peut le voir sur les figures 1 et 2, l'immunsérum anti-L. A. H., épuisé par du sérum de rat normal, réagit encore avec le sérum et le liquide d'ascite de rat porteur

d'hépatome. Ce même immunsérum, épuisé par du sérum de rat tumoral, ne développe plus aucune réaction de précipitation ni contre le sérum d'un rat normal, ni contre celui de rat porteur d'hépatome.

Ces expériences montrent l'existence, dans le sérum de rat porteur d'hépatome ascitique, ainsi que dans le liquide d'ascite de ces animaux, d'une α_2-globuline, antigéniquement décelable à l'aide d'un immunsérum spécifique.

L'existence de cette α_2-globuline particulière, ainsi que celle d'un immunsérum spécifique ne réagissant qu'avec cette globuline, constituent une voie d'abord à l'étude des sites de secrétions cellulaires de cette protéine.

(*) Séance du 16 juillet 1962.

(1) G. A. Boffa, J. M. Fine et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 802.
(2) G. A. Boffa et J. M. Fine, *Rev. Fr. Études clin. et biol.*, 1962 (sous presse).
(3) J. J. Scheidegger, *Int. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.
(4) O. Ouchterlony, *Acta Path. Microbiol. Scand.*, 26, 1949, p. 507.

(*Laboratoire d'Immunochimie
du Centre National de Transfusion sanguine
et Institut du Radium, Fondation Curie.*)

La séance est levée à 15 h 30 mn.

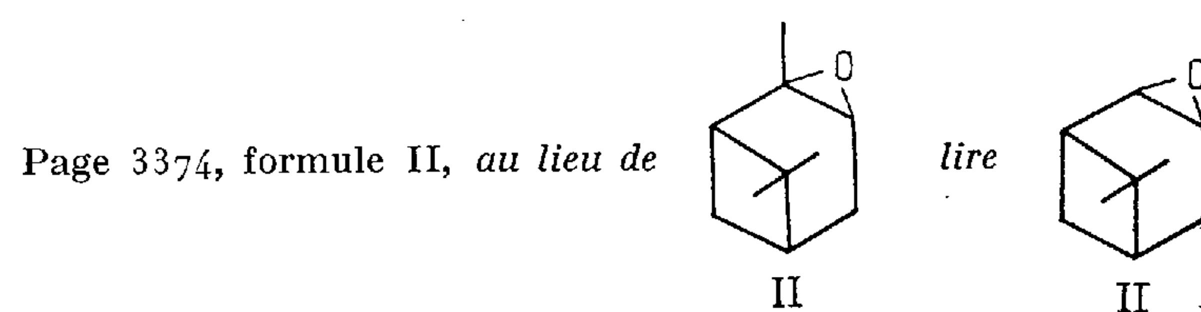
L. B.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 7 mai 1962.)

Note présentée le 16 avril 1962, de M. *Raymond Dulou*, Mme *Yvonne Chrétien-Bessière* et M. *Jean-Pierre Monthéard*, Préparation de l'aldéhyde apocampholénique :





ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 AOUT 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. LÉON VELLUZ communique la Note suivante sur l'activité et la composition actuelle de la *Fondation de la Maison de la Chimie*, dont il est président :

Cette Fondation est un organisme privé dont le siège est à Paris et qui est reconnu d'utilité publique depuis 1928. Son objet est de contribuer à l'avancement de la science chimique dans toute l'étendue de son domaine, ainsi qu'au développement de ses applications, en facilitant les échanges entre savants, techniciens et industriels de tous pays. C'est la raison pour laquelle, sitôt créée, la Fondation a pris pour premier but l'édification, l'aménagement et l'entretien d'un immeuble destiné à fournir des locaux et salles de réunion aux organismes de Chimie pure et appliquée, français, étrangers ou internationaux.

L'organisme est né en 1927 sur l'impulsion remarquable d'un ami des Sciences, M. Jean Gérard, et à l'occasion du Centenaire de la naissance de Marcelin Berthelot. Cette manifestation imposante, présidée par Paul Painlevé, se déroula à Paris en présence des délégués de 46 pays. La Fondation de la Maison de la Chimie prit aussitôt son caractère international. La souscription de 25 millions, qui représenterait aujourd'hui une somme à peu près égale en nouveaux francs — soit deux milliards et demi d'anciens francs — fut en effet couverte par 64 États. Les statuts ont prévu dès cette date que le Conseil de la Fondation serait composé de 25 membres de nationalité française et de 8 membres étrangers. Le siège a été fixé 28, rue Saint-Dominique, à l'emplacement même où l'État français voulut bien mettre au service de la Fondation l'hôtel de la Rochefoucauld d'Estissac.

Au cours de ces 20 dernières années, la Fondation fut dirigée successivement par les Professeurs Gabriel Bertrand, Marcel Delépine, Pierre Jolibois, et par le Président Alfred Landucci. Elle compte actuellement pour vice-président Sir Robert Robinson, prix Nobel de Chimie, et le

Professeur Georges Champetier. Son assemblée générale comprend, à côté des fondateurs et donateurs, un membre de la famille Berthelot, désigné par elle-même. Le financement est assuré par le revenu des biens et immeubles ainsi que par des donations bénévoles. L'appui bienveillant de nos Collègues permet d'organiser de nombreuses réunions annuelles de caractère scientifique ou certaines manifestations de caractère honorifique.

La Fondation de la Maison de la Chimie célèbrera prochainement son 35e anniversaire. Elle peut se réjouir avec quelque fierté, semble-t-il, d'avoir pu développer depuis sa création des rencontres fructueuses avec de nombreuses collectivités se consacrant aux sciences chimiques. C'est son plus vif désir de coopérer de quelque manière à des relations culturelles encore plus étendues, sous l'égide de tous les rassemblements scientifiques qui voudront bien lui apporter leur confiance et leur soutien.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Mortefontaine, Oise, le 2 août 1962, de M. le Duc **Armand de Gramont**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

CORRESPONDANCE.

Le Doyen de la Faculté des sciences agricoles et forestières de l'**Université de Thessaloniki**, au nom des Professeurs de cette Faculté, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Philibert Guinier*.

L'Académie est informée de la formation à Paris d'un **Comité pour la promotion de l'arsenic**, ayant pour mission d'agir en tant que Centre d'information de l'arsenic et de stimuler la recherche et la promotion de l'arsenic et de ses composés.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° E. Scott Barr. *Anniversaries in 1962 of interest to physicists.*

2° Ministero de industria (La Habana). *Nuestra industria.* Revista tecnologica. Ano 1, n° 1.

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— M. **René Souèges**, à la Cérémonie qui aura lieu le 8 septembre, à Guérigny, Nièvre, pour l'inauguration d'une Plaque commémorative qui sera apposée sur la maison natale de **Édouard Bornet**;

— M. **Antoine Lacassagne**, à l'inauguration du Monument qui sera érigé à Lyon, le 30 septembre, en hommage à **Auguste** et **Louis Lumière**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quelques conséquences de la Thermodynamique de la particule isolée.* Note (*) de M. **Louis de Broglie.**

Des applications sont données de la Thermodynamique de la particule isolée qui a été exposée dans une Note récente : elles concernent la relation du principe de Hamilton avec le second principe de la Thermodynamique et l'étude des fluctuations de la masse propre.

Dans une Note toute récente ([1]), nous avons donné une nouvelle présentation de la Thermodynamique de la particule isolée déjà présentée l'an dernier et nous avons écrit les relations fondamentales de cette théorie, avec les notations qui ont été précisées, sous la forme,

$$(1) \qquad h\nu_c = kT, \qquad S = S_0 + S(M_0) = S_0 + \frac{k}{h}\textcircled{A}.$$

Nous voulons indiquer ici quelques conséquences de ces formules.

Étudions d'abord la relation qu'elles permettent d'établir entre le principe de Hamilton et le second principe de la Thermodynamique. Nous commençons par introduire une idée qui paraît intéressante. Dans l'application usuelle du principe de Hamilton, on part d'un mouvement « naturel », c'est-à-dire conforme aux lois de la Mécanique utilisée, au cours duquel la particule partant d'un point A de l'espace physique au temps t_0 parvient en un point B au temps t_1 ; puis on imagine un mouvement « varié », qui est fictif et reste infiniment voisin du mouvement naturel, en imposant à ce mouvement varié la condition que les points A et B et les temps t_0 et t_1 restent les mêmes que dans le mouvement naturel. Le principe de Hamilton nous dit alors que le mouvement naturel est défini par l'équation

$$(2) \qquad \int_{t_0}^{t_1} [\delta \mathcal{L}]_{M_0}\, dt = 0$$

où la variation $[\delta\mathcal{L}]_{M_0}$ est la variation de la fonction $\mathcal{L}$ de Lagrange à masse propre constante.

Mais, si l'on admet que la valeur de la masse propre de la particule puisse subir des fluctuations, il devient possible de considérer les mouvements variés comme étant non plus des mouvements fictifs purement imaginés, mais des mouvements pouvant avoir lieu réellement sous l'action

d'une certaine fluctuation de la masse propre pendant l'intervalle de temps t_1-t_0.

Cette hypothèse étant admise, nous remarquerons que sur la trajectoire naturelle A C B, la variation première de l'action hamiltonienne étant nulle d'après l'équation (2), la variation seconde est positive parce que le principe de Hamilton est un principe de moindre action et nous avons

$$(3) \qquad \int_{t_0}^{t_1} [\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt > 0.$$

Mais, d'après l'hypothèse admise, nous devons pouvoir écrire sur la trajectoire variée A C′ B

$$(4) \qquad \delta A = \int_{t_0}^{t_1} \delta(\mathcal{L} + \delta \mathcal{L})\, dt = 0,$$

mais cette fois nous n'avons plus à assujettir la masse propre à rester constante. Nous écrirons donc

$$(5) \qquad \delta \mathcal{L} = [\delta \mathcal{L}]_{M_0} + \delta_{M_0} \mathcal{L}, \qquad \delta^2 \mathcal{L} = [\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0} + \delta^2_{M_0} \mathcal{L},$$

où $\delta_{M_0} \mathcal{L}$ et $\delta^2_{M_0} \mathcal{L}$ sont les termes provenant de la variation de la masse propre. Nous admettrons, ce qui sera justifié plus loin, que $\delta^2_{M_0} \mathcal{L}$ peut être négligé. L'équation (4), compte tenu de (2), nous donne alors

$$(6) \qquad \int_{t_0}^{t_1} \delta_{M_0} \mathcal{L}\, dt = (t_1 - t_0)\, \overline{\delta_{M_0} \mathcal{L}} = -\int_{t_0}^{t_1} [\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt < 0,$$

la valeur moyenne $\overline{\delta_{M_0} \mathcal{L}}$ étant prise dans l'intervalle de temps t_1-t_0. Or, en raison de la petitesse de la période τ_c, la seconde formule (1) nous donne $\delta S \sim \tau_c\, \delta_{M_0} \mathcal{L}$ et nous avons

$$(7) \qquad \overline{\delta S} = \tau_c\, \overline{\delta_{M_0} \mathcal{L}},$$

d'où nous tirons, par comparaison avec (6),

$$(8) \qquad \frac{t_1 - t_0}{\tau_c}\, \overline{\delta S} < 0$$

et comme $(t_1$-$t_0)/\tau_c$ est positif, $\overline{\delta S} < 0$. Comme $\delta \overline{S} = \overline{\delta S}$, nous en concluons que la valeur moyenne de l'entropie est maximale sur la trajectoire naturelle pour toutes les variations satisfaisant aux conditions de la variation hamiltonienne, ce qui fait apparaître une relation remarquable entre le principe de Hamilton et le second principe de la Thermodynamique.

Il reste à prouver que $\delta^2_{M_0} \mathcal{L}$ est négligeable. Or on voit sur l'équation (6) que $\delta_{M_0} \mathcal{L}$ est de l'ordre de $[\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0}$ de sorte que $\delta^2_{M_0} \mathcal{L}$ est du troisième ordre par rapport aux variations hamiltoniennes et peut donc être négligé.

Passons à une autre conséquence de notre théorie. Plaçons-nous dans le système propre de la particule supposée libre : l'énergie interne de celle-ci y a pour valeur $W_0 = M_0 c^2$ en fonction de la masse fluctuante M_0. D'après la loi de distribution canonique de Gibbs, la probabilité de la valeur W_0 de l'énergie interne de la particule en contact avec le thermostat caché

introduit dans notre Note précédente est proportionnelle à e^{-W_0/kT_0}. La valeur moyenne de W_0 est donc, d'après un calcul classique,

$$(9) \qquad \overline{W}_0 = \overline{M}_0 c^2 = \frac{\int_0^\infty W_0 e^{-\frac{W_0}{kT_0}} dW_0}{\int_0^\infty e^{-\frac{W_0}{kT_0}} dW_0} = kT_0.$$

De la relation $h\nu_0 = m_0 c^2 = kT_0$, nous déduisons alors aisément

$$(10) \qquad \overline{M}_0 = m_0$$

Donc, ce que nous nommons la masse propre m_0 de la particule serait la valeur moyenne de sa masse propre réelle M_0 qui est fluctuante.

Si dans l'équation des ondes de la Mécanique ondulatoire, nous remplaçons la masse propre constante m_0 par la masse propre fluctuante M_0, nous obtiendrons le terme usuel de masse en m_0 augmenté de termes contenant la fluctuation aléatoire δM_0 de M_0. Ces termes assimilables à un potentiel perturbateur aléatoire représenteraient l'interaction continuellement variable de la particule avec le milieu subquantique.

Si, au lieu de supposer la particule libre, nous la supposons placée dans un champ extérieur, nous aurons pour son énergie interne une expression de la forme $W_0 = M_0 c^2 + U_0$ et le calcul indiqué plus haut nous fournirait pour $\overline{M}_0$ une valeur m'_0 un peu différente de m_0. Ceci pourrait avoir quelque rapport avec la renormalisation de la masse en théorie quantique des champs.

D'après la relation (10), le terme $S(M_0)$ dont la valeur est sensiblement égale à $-(k/h\nu_c)\ M_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}$ pour une particule libre a comme valeur moyenne $-k$ de sorte qu'on a

$$(11) \qquad \overline{S} = S_0 + \overline{S(M_0)} = S_0 - k.$$

Pendant les fluctuations de M_0, cette quantité peut varier de 0 à $+\infty$ et, par suite, $S(M_0)$ varie de 0 à $-\infty$ avec $-k$ comme valeur moyenne.

Ces remarques permettent d'appliquer aux fluctuations de la masse propre et aux mouvements de la particule qui en résultent la théorie des fluctuations d'Einstein en écrivant que la probabilité de la valeur M_0 de la masse propre fluctuante est

$$(12) \qquad P(M_0) = P_m e^{\frac{S(M_0)}{k}} = P_m e^{-\frac{M_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}}{kT}},$$

où P_m est la probabilité de l'état de probabilité maximale.

La formule (12) paraît pouvoir servir de base à l'étude des mouvements aléatoires de la particule dans son onde, mouvements qui doivent se superposer, comme nous l'avons précisé dans notre récente Note, à son mouvement naturel le long des lignes de courant de l'image hydrodynamique de la propagation de l'onde.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 807.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Frontière fine réduite. Esquisse du cas localement compact.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie la frontière fine réduite associée à une structure (X, R, B) et l'on énonce pour elle un théorème de représentation intégrale. On aborde ensuite l'étude des structures (X, R, B) lorsque X est localement compact.

Pour les notations on se reportera à une Note précédente [1] dont celle-ci est la suite.

1. Frontière fine réduite. — Pour simplifier l'exposé, on bornera ici l'étude des structures (X, E, B) au cas E = R. Nous supposerons que X ne contient aucun couple de points B-proportionnels (on dit que y est proportionnel à x, où $y \neq x$, s il existe $k \in R_+$ tel que $f(y) = k f(x)$ pour toute $f \in B$); ceci entraîne en particulier que B sépare X et qu'il n'existe aucun $x \in X$ tel que $f(x) = 0$ pour tout $f \in B$.

Pour toute $\alpha > 0$, où $\alpha \in \mathcal{C}(X, R)$, le triplet $(X, R, \alpha B)$ vérifie aussi ces conditions.

Définition 17. — *On appelle* frontière fine réduite *d'une structure* (X, R, B) *l'ensemble* $\mathcal{R}(B)$ *des* $x \in X$ *tels que la seule* $\mu \in \mathcal{M}^+(X)$ *vérifiant* $\mu \sim \varepsilon_x$ *soit* ε_x.

Proposition 18. — 1° $\mathcal{R}(B) \subset \mathcal{E}(B)$, *et si* B *contient les constantes*, $\mathcal{R}(B) = \mathcal{E}(B)$.

2° *Pour toute* $\alpha > 0$ *de* $\mathcal{C}(X, R)$, *on a* $\mathcal{R}(B) = \mathcal{R}(\alpha B)$. *En particulier, pour toute* $\alpha > 0$ *de* B, $\mathcal{R}(B) = \mathcal{E}(\alpha^{-1} B)$.

3° $\mathcal{R}(B)$ *est l'intersection des* $\mathcal{E}(\alpha B)$, *où* $\alpha > 0$ *et* $\alpha \in \mathcal{C}(X, R)$.

Proposition 19. — ($\mathcal{R}(B)$ *est non-vide*) $\Leftrightarrow$ ($\exists\, \alpha > 0$ *dans* B).

Proposition 20. — *Supposons* $\mathcal{R}(B)$ *non-vide :*

1° *Si* X *est métrisable*, $\mathcal{R}(B)$ *est un* G_δ ;

2° *Pour toutes* $f, g \in B$, *avec* $g > 0$, $f g^{-1}$ *atteint sa borne supérieure sur* $\mathcal{R}(B)$, *et* $\overline{\mathcal{R}(B)}$ *est frontière de Šilov pour l'ensemble de ces fonctions* $f g^{-1}$;

3° *Pour tout ensemble* K-*souslinien* A *contenant* $\mathcal{R}(B)$, *et toute* $\mu \in \mathcal{M}^+(X)$, *il existe* $\nu \in \mathcal{M}^+(X)$ *portée par* A *avec* $\mu \sim \nu$.

Interprétation géométrique. — Soit φ l'injection canonique de X dans R^B. Dire que $\mathcal{R}(B) \neq \emptyset$ équivaut à dire que $c(\varphi(X))$ ne contient pas 0. Alors le cône convexe engendré par $c(\varphi(X))$ est localement compact, et

$\varphi(\mathcal{R}(B))$ n'est autre que l'intersection de $c(\varphi(X))$ avec l'ensemble des génératrices extrémales de ce cône.

2. Frontière complexe. — Supposons maintenant que B soit un sous-espace vectoriel sur le corps C de $\mathcal{C}(X, C)$, et appelons *frontière complexe* associée à B l'ensemble des $x \in X$ ayant la propriété suivante :

Il n'existe aucune mesure complexe μ *telle que* $\mu(\{x\}) = 0$ *et telle que, pour toute* $f \in B$, *on ait* $f(x) = \mu(f)$.

Par exemple, si X est la boule unité de R^n, et B l'ensemble des $f \in \mathcal{C}(X, C)$ qui sont harmoniques dans $\mathring{X}$, la frontière complexe associée à B est la sphère X^*, donc est identique à $\mathcal{E}(B)$ et $\mathcal{R}(B)$; on a un résultat analogue pour les f holomorphes dans un disque.

La question se pose de déterminer des cas étendus dans lesquels on a un théorème de représentation intégrale par des mesures portées par une telle frontière complexe.

On a une situation analogue, pour les espaces B sur R, en définissant la frontière comme l'ensemble des $x \in X$ tels qu'il n'existe aucune mesure *réelle* μ telle que $\mu(\{x\}) = 0$ et telle que, pour toute $f \in B$, on ait $f(x) = \mu(f)$.

3. Esquisse du cas de X localement compact. — Si l'on veut étendre les résultats et méthodes de la Note précédente aux triplets (X, R, B), où X est un espace topologique localement compact, et où B est un espace de fonctions numériques continues sur X, on se heurte à une difficulté soulignée par l'énoncé suivant :

Proposition 21. — *Si* I *a la puissance du continu, il existe dans* R^I_+ *un sous-ensemble fermé localement compact* X *à base dénombrable, dont l'enveloppe convexe fermée n'a aucun point extrémal* (*et ne contient aucune demi-droite*).

Pour construire X on se sert de la base du cône utilisé dans la proposition 9 de la Note ([2]).

Si l'on désigne par B l'espace vectoriel des traces, sur cet X, des formes linéaires continues sur R^I, tout ensemble frontière raisonnable qu'on peut associer à B est vide (bien que $B = B_+ - B_+$).

On est donc conduit, soit à faire de fortes hypothèses de dénombrabilité sur B, soit à modifier les énoncés antérieurs.

Pour commencer nous devons reformuler la définition de $\mathcal{E}(B)$.

Définition 22. — *Soit* X *un espace topologique localement compact,* B *un sous-espace vectoriel de* $\mathcal{C}(X, R)$ *qui sépare* X, *et tel que* $B = B_+ - B_+$.

On appelle *frontière fine* de la structure (X, R, B), l'ensemble $\mathcal{E}(B)$ des points $x \in X$ ayant la propriété suivante :

Pour tout filtre $\mathcal{F}$ *sur* $\mathcal{M}^1(X)$ *tel que, pour tout* $f \in B_+$ *on ait* $f(x) = \lim_{\mathcal{F}} \mu(f)$, $\mathcal{F}$ *converge vaguement vers* ε_x.

Proposition 23. — *Si* φ *désigne l'injection canonique de* X *dans* $(R_+)^{B_+}$, $\varphi(\mathcal{E}(B))$ *est identique à l'ensemble des points de* $\varphi(X)$ *qui sont extrémaux pour l'enveloppe convexe fermée de* $\varphi(X)$.

LEMME 24. — *Soient* A, B $\subset R^l_+$, *où* A *est convexe compact*, B *convexe fermé, et* A $\not\subset$ B.

Alors l'enveloppe convexe fermée de (A $\cup$ B) *a au moins un point extrémal sur* A.

PROPOSITION 25. — *Désignons par* D *l'ensemble des* $f \in B$ *pour lesquels il existe* $k \in R$ *tel que l'ensemble* $\{x : f(x) > k\}$ *soit relativement compact dans* X.

Alors toute $f \in D$ *atteint sa borne supérieure sur* $\mathcal{E}$ (B), *et* $\mathcal{E}$ (B) *est frontière de Šilov pour* D.

Notons qus si l'on avait adopté pour $\mathcal{E}$ (B) la définition 1 de la Note précédente, la proposition 25 aurait été en général inexacte.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 816.

(2) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 445.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Sur une extension du principe de Dirichlet en espace de Green.* Note (*) de Mlle **Linda Lumer-Naïm**, présentée par M. Paul Montel.

On développe dans un espace de Green Ω une extension du principe de Dirichlet dans laquelle la norme de Dirichlet est remplacée par une nouvelle norme définie à l'aide d'une fonction h harmonique > 0 dans Ω (le cas classique correspondant à $h = 1$). Il existe une fonction minimisante unique, qui s'interprète diversement comme solution de problèmes de Dirichlet « relatifs à h », d'où en particulier un principe de Dirichlet avec la frontière de Martin.

Dans ce qui suit, Ω désigne un espace de Green, $\check{\Omega}$, le complémentaire de l'ensemble (dénombrable) de ses points à l'infini et h une fonction harmonique > 0 fixée dans Ω.

1. *La h-norme et les fonctions h*-BLD. — Pour une fonction u dans $\check{\Omega}$, si grad (u/h) existe presque partout, on notera $\| u \|_{h,\Omega}$ l'expression $\sqrt{\int_{\check{\Omega}} h^2 \operatorname{grad}^2(u/h)\, d\varpi}$ ($d\varpi$, élément de volume), dite *h-norme de u* relative à Ω.

On dira qu'*une fonction u est h*-BLD *dans* Ω si elle est définie quasi-partout dans $\check{\Omega}$, et limite finie quasi-partout d'une suite de fonctions u_n, de la classe C^∞ dans $\check{\Omega}$, de h-norme finie, formant une suite de Cauchy pour la h-norme, c'est-à-dire telles que $\| u_n - u_{n'} \|_{h,\Omega} \to 0$ $(n, n' \to +\infty)$.

Alors grad (u/h) existe presque partout dans $\check{\Omega}$, $\| u \|_{h,\Omega} < +\infty$, et $\| u_n - u \|_{h,\Omega} \to 0$ $(n \to +\infty)$; la condition $\| u \|_{h,\Omega} = 0$ équivaut à la constance de u/h quasi-partout dans chaque domaine composant de $\check{\Omega}$. Exemple : Tout potentiel de Green d'énergie finie est h-BLD; le carré de sa h-norme est égal à l'énergie, au facteur φ_τ près (« flux élémentaire » à travers la sphère unité dans l'espace R^τ à $\tau \geq 2$ dimensions).

Espace $\mathcal{E}_h^\Omega$: Avec le produit scalaire

$$[u, v]_{h,\Omega} = \int_{\check{\Omega}} h^2 \left(\operatorname{grad}\frac{u}{h}, \operatorname{grad}\frac{v}{h}\right) d\varpi,$$

les classes d'équivalence de fonctions h-BLD (définies par la relation $\| u - v \|_{h,\Omega} = 0$) forment un espace de Hilbert réel $\mathcal{E}_h^\Omega$, dont la norme est $\| u \|_{h,\Omega}$.

Théorème 1. — *L'ensemble* $\mathcal{H}_h^\Omega$ *des classes d'équivalence de fonctions harmoniques h-BLD est un sous-espace vectoriel complet de* $\mathcal{E}_h^\Omega$.

Au cas $h = 1$ correspondent la norme de Dirichlet classique et les fonctions BLD ordinaires [(2), (5)].

2. *Notion de h-radiale.* — Généralisant les lignes de Green [(4), (1)], on considère dans $\check{\Omega}$ les arcs ouverts maximaux tangents à grad $(G/h \neq 0$ (G, fonction de Green de pôle fixé $y_0 \in \Omega$) et l'on voit qu'on peut définir

sur l'ensemble $\mathcal{L}_h$ de celles de ces lignes issues de y_0 une *h-mesure de Green* $g_h \geq 0$, de total $h(y_0)$ qui, pour un faisceau rencontrant un $\Sigma^{\lambda,h}$ (lieu où $G/h = \lambda > 0$) selon e mesurable, est égale à la h-mesure harmonique de e en y_0, relativement au domaine $\{G/h > \lambda\}$. Au sens de cette mesure, presque toute ligne est *h-régulière*, c'est-à-dire telle que $\inf G/h = 0$ sur la ligne.

h-radiale : On dit que f dans Ω admet φ, sommable-dg_h, pour h-radiale (relative au pôle y_0) si, désignant par $f_\lambda(l)$ la valeur, supposée sommable-dg_h de f au point de la ligne l où $G/h = \lambda > 0$, on a

$$\int_{\mathcal{L}_h} |f_\lambda(l) - \varphi(l)|\, dg_h(l) \to 0 \qquad (\lambda \to 0).$$

Alors :

THÉORÈME 2. — *Si u est h-BLD dans Ω, u/h admet une h-radiale pour tout pôle.*

3. *Première forme du principe de Dirichlet relatif à h* [Extension du cas $h = 1$ traité par M. Brelot ([2])]. — La technique de projection en espace de Hilbert donne d'abord le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Étant donnée une fonction u h-BLD dans Ω, il existe dans Ω une fonction harmonique h-BLD et une seule (à un multiple de h près), minimisant $\| w - u \|_{h,\Omega}$ ($w \in \mathcal{H}_h^\Omega$). Sa classe d'équivalence est la projection de la classe de u sur le sous-espace complet $\mathcal{H}_h^\Omega$; sa h-norme minore celle de u, et ne l'égale que si u est prolongeable dans Ω en une fonction h-BLD harmonique.*

Puis on démontre une première forme du principe de Dirichlet selon le

THÉORÈME 4. — *Soit u h-BLD dans Ω. Parmi les fonctions h-BLD dans Ω dont le quotient par h a même h-radiale que u/h, il en existe une et une seule de h-norme minimale. Elle est harmonique dans Ω, égale (à une équivalence près) à la projection de u sur le sous-espace $\mathcal{H}_h^\Omega$, et c'est la seule fonction harmonique h-BLD dans Ω dont le quotient par h a même h-radiale que u/h.*

On l'appelle *minimisante exacte de u* (relative à h), et on la note U_h^Ω. Si φ désigne la h-radiale de u/h relative au pôle y_0, on montre que

$$U_h^\Omega(y_0) = \int \varphi(l)\, dg_h(l).$$

Application. — Introduisons dans $\mathcal{E}_h^\Omega$ le sous-espace *complet* $\mathcal{T}_h^\Omega$, complément orthogonal de $\mathcal{H}_h^\Omega$. On voit qu'il est formé des classes d'équivalence de fonctions h-BLD dont le quotient par h a une h-radiale constante, et cela permet, grâce au théorème 4, d'obtenir un théorème de *décomposition canonique des fonctions h*-BLD :

THÉORÈME 5. — *Toute fonction u h-BLD dans Ω peut s'écrire, d'une façon et d'une seule, comme somme;*

1° *d'une fonction h-BLD harmonique et dont le quotient par h a même h-radiale que u/h (donc égale à U_h^Ω);*

2° *d'une fonction* h-BLD *dont le quotient par* h *a une* h-*radiale nulle*.

De plus, les fonctions de 2° sont caractérisées comme les limites quasi-partout et en h-norme de suites de fonctions h-BLD à support compact.

4. *Principe de Dirichlet avec la frontière de Martin.* — L'extension d'un travail récent de J. L. Doob (7), relatif au cas $h = 1$, permet d'approfondir l'étude des fonctions h-BLD, et d'expliciter, à l'aide de *la frontière de Martin* Δ de Ω, une nouvelle forme du principe de Dirichlet relatif à h. D'abord :

THÉORÈME 6. — *Toute fonction* u *harmonique* h-BLD *dans* Ω *est solution* $\mathcal{D}_{f,h}$ *d'un problème de Dirichlet relatif à* h *et à la frontière de Martin* Δ (3), *pour lequel la donnée* f *est de carré* h-*résolutif*.

D'après le théorème de Fatou généralisé (6), u/h *admet donc à la frontière* Δ, *une pseudo-limite finie égale à* f, *sauf sur un ensemble* h-*négligeable*.

Les théorèmes 5 et 6 donnent alors :

THÉORÈME 7. — *Soit* u h-BLD *dans* Ω. *Pour que* u/h *ait une* h-*radiale nulle, il faut et il suffit que* u/h *admette à la frontière* Δ *une pseudo-limite nulle, sauf sur un ensemble* h-*négligeable*.

COROLLAIRE. — *Pour toute fonction* u h-BLD *dans* Ω, u/h *admet à la frontière de Martin une pseudo-limite finie, sauf sur un ensemble* h-*négligeable*.

Enfin :

THÉORÈME 8. — *Soit* u h-BLD *dans* Ω. *Parmi les fonctions* h-BLD *dans* Ω, *dont le quotient par* h *admet presque partout à la frontière la même pseudo-limite* f *que* u/h, *il en existe une et une seule de* h-*norme minimale. C'est la minimisante exacte* U_h^Ω, *qui est donc égale à la solution* $\mathcal{D}_{f,h}$, *et représente la seule fonction harmonique* h-BLD *dans* Ω *dont le quotient par* h *admet presque partout à la frontière une pseudo-limite égale à* f.

On étend aussi une formule de Doob en montrant que si $u = \mathcal{D}_{f,h}$ est harmonique h-BLD, alors

$$\|u\|_{h,\Omega}^2 = \frac{\sigma_n}{2} \iint_{\Delta\times\Delta} \Theta(x, y)\,[f(x) - f(y)]^2\, d\mu^h(x)\, d\mu^h(y),$$

où μ^h est la h-mesure harmonique au point y_0, et $\Theta(x, y)$ un noyau sur $\Delta \times \Delta$ introduit antérieurement (8).

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) M. BRELOT, *Archiv der Math*, 5, 1954, p. 429-440.
(2) M. BRELOT, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 371-419.
(3) M. BRELOT, *J. Math. pures et appl.*, 35, 1956, p. 297-335.
(4) M. BRELOT et G. CHOQUET, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, p. 199-263.
(5) J. DENY et J.-L. LIONS, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 305-370.
(6) J. L. DOOB, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 293-300.
(7) J. L. DOOB, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962, p. 573-626.
(8) L. NAÏM, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 183-281.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structures presque cocomplexes.* Note (*) de M. **Jean Bouzon**, transmise par M. Henri Villat.

Définition et étude, sur des variétés de dimension impaire, de structures analogues aux structures presque complexes [1].

6. « Torsion » d'une structure presque cocomplexe. — Par différentiation extérieure des formules de changement de repères adaptés on obtient

$$(6.1)\qquad d\theta^{0'} \equiv A_0^{0'}\, d\theta^0 \quad (\operatorname{mod} \theta^0), \qquad d\theta^{\beta'} \equiv A_\alpha^{\beta'}\, d\theta^\alpha \quad [\operatorname{mod}(\theta^\lambda)], \qquad A_0^{0'} = \frac{1}{\alpha}.$$

Soient donc

$$T^0 = \frac{1}{2} t_{ij}^0\, \theta^i \wedge \theta^j, \qquad T^\alpha = \frac{1}{2} t_{\beta^*\gamma^*}^\alpha\, \theta^{\beta^*} \wedge \theta^{\gamma^*} + t_{0\gamma^*}^\alpha\, \theta^0 \wedge \theta^{\gamma^*}$$

les 2-formes induites respectivement sur H_x^c et sur $D_x^c + \overline{S}_x^c$ par $d\theta^0$, et par $d\theta^\alpha$. Les congruences (6-1) prouvent que $T^{0'} = A_0^{0'} T^0$, $T^{\beta'} = A_\alpha^{\beta'} T^\alpha$.

Ainsi les 2-formes locales (T^0, T^α) définissent sur $E^c(V_{2n+1})$ une 2-forme de type vectoriel que nous appellerons « torsion » de la structure presque cocomplexe.

7. Connexion « presque cocomplexe ». — Nous appellerons ainsi toute connexion infinitésimale sur l'espace fibré principal $E^c(V_{2n+1})$. Elle peut être définie par la donnée, sur chaque ouvert U, d'un recouvrement de V_{2n+1}, d'un champ local de sous-corepères adaptés $\overset{c}{\theta}{}^U = (\theta^0, \ldots, \theta^n)$ et d'une 1-forme locale π_U à valeurs matricielles dans l'algèbre de Lie du groupe structural G_c, ces matrices satisfaisant dans $U \cap V$ à la condition de cohérence :

$$\pi_V = \left(\overset{c}{A}{}_V^U\right)^{-1} \pi_U\, \overset{c}{A}{}_V^U + \left(\overset{c}{A}{}_V^U\right)^{-1} d\overset{c}{A}{}_V^U, \qquad \text{avec} \quad \overset{c}{\theta}{}^U = \overset{c}{A}{}_V^U\, \overset{c}{\theta}{}^V, \qquad \pi_U = \begin{pmatrix} \pi_0^0 & 0 \\ 0 & \pi_\beta^\alpha \end{pmatrix},$$

où π_0^0 est une 1-forme réelle et les π_β^α des 1-formes complexes.

Cette connexion peut être identifiée à celles qui sont définies sur $E^b(V_{2n+1})$ et $E^a(V_{2n+1})$ par les matrices

$$\begin{pmatrix} \pi_0^0 & 0 & 0 \\ 0 & \pi_\beta^\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \overline{\pi}_\beta^\alpha \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} \pi_0^0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_\beta^\alpha & \omega_{\beta^*}^\alpha \\ 0 & -\omega_{\beta^*}^\alpha & \omega_\beta^\alpha \end{pmatrix}, \qquad \text{avec} \quad \pi_\beta^\alpha = \omega_\beta^\alpha - i\omega_{\beta^*}^\alpha$$

où les ω sont des 1-formes réelles.

Une connexion presque cocomplexe est donc un cas particulier de connexion linéaire réelle.

8. Relations avec les connexions linéaires réelles. — Pour un recouvrement de V_{2n+1} par des ouverts U, V, ... munis chacun d'un

champ local de repères (e_A) et corepères (ω^A) réels adaptés, une connexion linéaire complexe (resp. réelle) est définie par des formes (ω_B^A) complexes (resp. réelles) : $\nabla e_B = e_A\ \omega_B^A$.

Rapportons maintenant la connexion aux repères (E_A) et corepères (θ^A) complexes adaptés associés aux précédents par $\theta^0 = \omega^0$, $\sqrt{2}\,\theta^\alpha = \omega^\alpha + i\,\omega^{\alpha^\star}$, $\sqrt{2}\,\theta^{\alpha^\star} = \omega^\alpha - i\omega^{\alpha^\star}$:

$$(8.1) \qquad \varepsilon_0 = e_0, \qquad \sqrt{2}\,\varepsilon_\alpha = e_\alpha - i e_{\alpha^\star}, \qquad \sqrt{2}\,\varepsilon_{\alpha^\star} = e_\alpha + i e_{\alpha^\star}.$$

La nouvelle matrice de connexion (π_B^A) est définie par $\nabla\varepsilon_B = \varepsilon_A\,\pi_B^A$, on en déduit :

$$(8.2) \begin{cases} \pi_0^0 = \omega_0^0, & \sqrt{2}\,\pi_\beta^0 = \omega_\beta^0 - i\omega_{\beta^\star}^0, & \sqrt{2}\,\pi_{\beta^\star}^0 = \omega_\beta^0 + i\omega_{\beta^\star}^0, \\ \sqrt{2}\,\pi_0^\alpha = \omega_0^\alpha + i\omega_0^{\alpha^\star}, & 2\,\pi_\beta^\alpha = \omega_\beta^\alpha + i\omega_\beta^{\alpha^\star} - i\omega_{\beta^\star}^\alpha + \omega_{\beta^\star}^{\alpha^\star}, & 2\,\pi_{\beta^\star}^\alpha = \omega_\beta^\alpha + i\omega_\beta^{\alpha^\star} + i\omega_{\beta^\star}^\alpha - \omega_{\beta^\star}^{\alpha^\star}, \\ \sqrt{2}\,\pi_0^{\alpha^\star} = \omega_0^\alpha - i\omega_0^{\alpha^\star}, & 2\,\pi_\beta^{\alpha^\star} = \omega_\beta^\alpha - i\omega_\beta^{\alpha^\star} - i\omega_{\beta^\star}^\alpha - \omega_{\beta^\star}^{\alpha^\star}, & 2\,\pi_{\beta^\star}^{\alpha^\star} = \omega_\beta^\alpha - i\omega_\beta^{\alpha^\star} + i\omega_{\beta^\star}^\alpha + \omega_{\beta^\star}^{\alpha^\star}. \end{cases}$$

Pour cette matrice (π_B^A), la réalité de la connexion se traduit par la condition que soient conjugués deux à deux les éléments se déduisant l'un de l'autre par étoilement simultané des deux indices, si l'on pose $0^\star = 0$ et $\alpha^{\star\star} = \alpha$. Nous supposerons maintenant que la connexion est réelle.

Dans $U \cap V$, le changement de repères complexes adaptés est défini par une matrice $\overset{b}{A}{}_V^U$. Le changement de matrices de connexion vérifie la condition de cohérence $\pi_{M'}^{L'} = A_A^{L'}\,\pi_B^A\ A_{M'}^B + A_B^{L'}\,dA_{M'}^B$:

$$(8.3) \qquad \pi_{0'}^{0'} = \pi_0^0 + \frac{1}{a}\,da, \qquad \pi_{\mu'}^{\lambda'} = A_\alpha^{\lambda'}\,\pi_\beta^\alpha\,A_{\mu'}^\beta + A_\beta^{\lambda'}\,dA_{\mu'}^\beta;$$

$$(8.4) \qquad \pi_{0'}^{\lambda'} = A_\alpha^{\lambda'}\,\pi_0^\alpha\,A_{0'}^0, \qquad \pi_{\mu'}^{0'} = A_0^{0'}\,\pi_\beta^0\,A_{\mu'}^\beta, \qquad \pi_{\mu'^\star}^{\lambda'} = A_\alpha^{\lambda'}\,\pi_{\beta^\star}^\alpha\,A_{\mu'^\star}^{\beta^\star}.$$

Les relations (8-3) prouvent que les éléments π_0^0 et π_β^α définissent sur V_{2n+1} une connexion presque cocomplexe. Nous dirons qu'elle est induite par la connexion linéaire réelle envisagée.

Les relations (8-4) et leurs conjuguées montrent que chacun des six ensembles d'éléments π_0^α, π_β^0, $\pi_{\beta^\star}^\alpha$, $\pi_0^{\alpha^\star}$, $\pi_{\beta^\star}^0$, $\pi_\beta^{\alpha^\star}$ définit une 1-forme sur $E^b(V_{2n+1})$ prenant des valeurs tensorielles affines de type une fois contravariant et une fois covariant. Selon l'expression $\pi_B^A = \gamma_{B0}^A\,\theta^0 + \gamma_{B\alpha}^A\,\theta^\alpha + \gamma_{B\alpha^\star}^A\,\theta^{\alpha^\star}$ ces six ensembles d'éléments donnent 18 ensembles de coefficients qui définissent sur V_{2n+1} 18 tenseurs de type une fois contravariant et deux fois covariant.

9. Différentielle absolue du tenseur presque cocomplexe dans une connexion linéaire réelle. — En l'évaluant par rapport à des repères complexes adaptés on obtient aisément :

Théorème. — *Pour qu'une connexion linéaire réelle soit presque cocomplexe il faut et il suffit que la différentielle absolue du tenseur presque cocomplexe soit nulle.*

10. Relation entre la torsion presque cocomplexe et la torsion des connexions. — La torsion d'une connexion presque cocomplexe $(\pi^0_0, \pi^\alpha_\beta)$ est définie par

$$\Sigma^0 = d\theta^0 + \pi^0_0 \wedge \theta^0, \qquad \Sigma^\alpha = d\theta^\alpha + \pi^\alpha_\lambda \wedge \theta^\lambda.$$

On voit que

$$\Sigma^0 \equiv d\theta^0 \pmod{\theta^0}, \qquad \Sigma^\alpha \equiv d\theta^\alpha \pmod{\theta^\lambda}.$$

Σ^0 et Σ^α induisent donc sur H^C_x et sur $D^C_x + S^C_x$ les mêmes 2-formes respectives que $d\theta^0$ et $d\theta^\alpha$, c'est-à-dire les 2-formes T^0 et T^α du paragraphe 6.

Il existe toujours sur V_{2n+1} des connexions riemanniennes. Sa torsion étant nulle, une telle connexion $(\pi^A_B = \gamma^A_{BD}\,\theta^D)$ vérifie $d\theta^A = \theta^B \wedge \pi^A_B$. Elle induit une connexion presque cocomplexe dont la torsion Σ n'est en général pas nulle :

$$\Sigma^0 = d\theta^0 - \theta^0 \wedge \pi^0_0 = \theta^j \wedge \pi^0_j = \gamma^0_{j0}\,\theta^j \wedge \theta^0 + T^0,$$
$$\Sigma^\alpha = d\theta^\alpha - \theta^\beta \wedge \pi^\alpha_\beta = \theta^0 \wedge \pi^\alpha_0 + \theta^{\beta^*} \wedge \pi^\alpha_{\beta^*} = \gamma^\alpha_{0\beta}\,\theta^0 \wedge \theta^\beta + \gamma^\alpha_{\beta^*\gamma}\,\theta^{\beta^*} \wedge \theta^\gamma + T^\alpha.$$

On en tire

$$(10.3)\quad T^0 = d\theta^0 - \theta^0 \wedge (\pi^0_0 - \gamma^0_{j0}\,\theta^j), \qquad T^\alpha = d\theta^\alpha - \theta^\beta \wedge (\pi^\alpha_\beta - \gamma^\alpha_{0\beta}\,\theta^0 - \gamma^\alpha_{\gamma^*\beta}\,\theta^{\gamma^*}).$$

Les coefficients γ^0_{j0}, $\gamma^\alpha_{0\beta}$, $\gamma^\alpha_{\gamma^*\beta}$, définissant d'après le paragraphe 8 des tenseurs, on obtient encore une connexion au moyen des éléments : $\varpi^0_0 = \pi^0_0 - \gamma^0_{j0}\,\theta^j$ et $\varpi^\alpha_\beta = \pi^\alpha_\beta - \gamma^\alpha_{0\beta}\,\theta^0 - \gamma^{\gamma^*\beta}\,\theta^{\gamma^*}$.

D'après (10-3) la forme de torsion de cette connexion, presque cocomplexe est identique à la forme de torsion de la structure presque cocomplexe. On a donc établi le résultat suivant :

Théorème. — *Pour qu'une structure presque cocomplexe ait sa torsion nulle, il faut et il suffit que la variété admette une connexion presque cocomplexe de torsion nulle.*

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*; J. Bouzon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 822.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur certaines propriétés des fonctions de corrélation de signaux laplaciens quantifiés.* Note (*) de M. **Georges Bonnet**, transmise par M. Louis Néel.

On recherche une expression de la fonction de corrélation d'un signal stationnaire laplacien quantifié susceptible de décrire le cas des signaux faibles et d'une quantification grossière. Les caractères généraux de cette fonction paraissent alors dépendre essentiellement du centrage de la quantification par rapport à l'origine.

1. Introduction. — Dans une Note précédente ([1]) dont je conserve les notations, j'ai donné sous forme de série entière l'expression de la fonction de corrélation du signal obtenu par quantification d'une fonction aléatoire stationnaire laplacienne. Pour ce qui a trait à l'étude des signaux faibles, il est commode de récrire cette grandeur sous une forme qui permette d'en obtenir une représentation analytique. Nous partirons de l'expression suivante de la fonction de corrélation $\hat{C}_y(\tau)$ du signal *centré* $\hat{Y}(t) = \hat{X}(t) - E[\hat{X}]$, obtenue par quelques manipulations très simples des relations (3) et (5) de l'article précité, dans le cas stationnaire laplacien :

$$(1)\qquad \hat{C}_y(\tau) = \hat{C}_x(\tau) - (E[\hat{X}])^2$$
$$= \sigma^2 \sum_{k_1, k_2 = -\infty}^{+\infty} e^{2\pi i\left(\frac{1}{2} - \theta\right)(k_1 + k_2) - 2\pi^2 \frac{\sigma^2}{q^2}(k_1^2 + k_2^2)} \left\{ \frac{e^{-4\pi^2 \frac{\sigma^2}{q^2} \rho(\tau) k_1 k_2} - 1}{-4\pi^2 \frac{\sigma^2}{q_2} k_1 k_2} \right\}.$$

2. Transformation de la fonction de corrélation. — On remarque que la quantité entre crochets du second membre de (1) peut être considérée comme l'intégrale entre 0 et $\rho(\tau)$ de $e^{-4\pi^2(\sigma^2/q^2)k_1 k_2 . s}$. Par suite

$$(2)\qquad \hat{C}_y(\tau) = \sigma^2 \int_0^{\rho(\tau)} \sum_{k_1, k_2 = -\infty}^{+\infty} \exp 2\pi [i\lambda(k_1 + k_2) - \mu(k_1^2 + 2k_1 k_2 . s + k_2^2)]\, ds,$$

où $\lambda = (1/2) - \theta$ et $\mu = \pi(\sigma^2/q^2)$. Après un changement d'indices ayant pour but de diagonaliser la forme quadratique qui apparaît dans (2), l'exponentielle peut s'écrire comme une combinaison de fonctions $\mathfrak{S}$ [notations utilisées dans ([2])] :

$$\hat{C}_y(\tau) = \sigma^2 \int_0^{\rho(\tau)} \{ \mathfrak{S}_3[2\pi\lambda \mid 4i\mu(1 + s)]\, \mathfrak{S}_3[0 \mid 4i\mu(1 - s)]$$
$$+ \mathfrak{S}_2[2\pi\lambda \mid 4i\mu(1 + s)]\, \mathfrak{S}_2[0 \mid 4i\mu(1 - s)] \}\, ds$$

et la *transformation imaginaire de Jacobi* ([2]) de ces fonctions va constituer la transformation recherchée, faisant passer d'arguments en σ^2/q^2 à des

arguments en q^2/σ^2 mieux adaptés à l'étude des signaux faibles. On obtient, tous calculs effectués :

$$(3)\quad \hat{C}_y(\tau)=\sigma^2\int_0^{\rho(\tau)}\sum_{k_1,k_2=-\infty}^{+\infty}\frac{q^2}{2\pi\sigma^2}\times\frac{\exp\left\{-\frac{q^2}{2\sigma^2(1-s^2)}\left[\left(k_1+\frac{1}{2}-\theta\right)^2-2\left(k_1+\frac{1}{2}-\theta\right)\left(k_2+\frac{1}{2}-\theta\right)s+\left(k_2+\frac{1}{2}-\theta\right)^2\right]\right\}}{\sqrt{1-s^2}}\,ds.$$

Ceci permet d'énoncer la proposition suivante :

THÉORÈME. — *Si* $\mathcal{L}[x_1, x_2 \mid \sigma, \rho(\tau)]$ *est la densité de la distribution, pour* t *et* $t+\tau$, *d'une fonction aléatoire* $X(t)$ *stationnaire laplacienne, centrée, d'écart-type* σ *et de fonction de corrélation normée* $\rho(\sigma)$, *la fonction de corrélation de la fonction centrée, transformée de* $X(t)$ *par une quantification de paramètres* (q, θ) *s'exprime par*

$$(4)\quad \hat{C}_y(\tau)=\sigma^2\int_0^{\rho(\tau)}\sum_{k_1,k_2=-\infty}^{+\infty}\mathcal{L}\left[\left(k_1+\frac{1}{2}-\theta\right), \left(k_2+\frac{1}{2}-\theta\right)\Big|\frac{\sigma}{q}, s\right]ds.$$

3. CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA FONCTION DE CORRÉLATION. — La formule (3) permet d'étudier complètement l'évolution de la fonction de corrélation en fonction de σ/q.

1° Pour une quantification dense (signaux forts), $\sigma/q \gg 1$, la série qui apparaît dans (3) peut être remplacée par une intégrale laquelle, portant sur une densité de probabilité et étendue à tout l'espace, vaut $+1$. Ce qui confirme le résultat connu :

$$\lim_{\frac{\sigma}{q}\to\infty}\hat{C}_y(\tau)=\sigma^2\rho(\tau)=C(\tau),$$

indépendamment de la valeur de θ.

2° Pour les signaux faibles, $\sigma/q < 1$, l'allure de $C_y(\tau)$ dépend essentiellement de θ.

a. On tire de (3) :

$$\lim_{\frac{\sigma}{q}\to 0}\hat{C}_y(\tau)=\begin{cases}0 & \text{pour } |\theta|\neq\frac{1}{2},\\ \frac{q^2}{2\pi}\int_0^{\rho(\tau)}\frac{ds}{\sqrt{1-s^2}}=\left(\frac{q}{2}\right)^2\frac{2}{\pi}\arcsin\rho(\tau) & \text{pour } \theta=\pm\frac{1}{2}.\end{cases}$$

Ce dernier résultat, qui correspond à une quantification de type B, est bien conforme à la théorie de l'écrêtage ([3]) : la forme asymptotique, pour $\sigma/q \to 0$, de ce type de quantification n'est autre qu'un écrêtage pondéré par $\pm q/2$.

b. La pente de $\hat{C}_y(\tau)$, tracée en fonction de $\rho(\tau)$ dans la zone entourant le sommet $\rho \neq 1$, peut s'exprimer, lorsque $(1 - \rho^2) < q^2/2\sigma^2$, par la valeur approchée

$$\frac{d\hat{C}_y}{d\rho} \approx \frac{q^2}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{1-\rho^2}} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{q^2}{\sigma^2}\frac{\left(k+\frac{1}{2}-\theta\right)^2}{1+\rho}}.$$

Elle est *infinie pour* $\rho = 1$ quels que soient ρ/q et θ. L'anomalie qui entoure le sommet est d'autant plus localisée que ρ/q est plus grand.

c. Pour $\rho \neq 1$ et en dehors de la zone précitée, il suffit de limiter la sommation de (4) aux premiers voisins entourant le point central $(\theta - 1/2, \theta - 1/2)$. En utilisant la fonction

$$\mathrm{I}(z, \mu) = \int_0^z \frac{e^{-\mu t^2}}{1+t^2}\, dt, \tag{5}$$

on obtient pour les deux types principaux de quantification :

Type A, $\theta = 0$ (quatre voisins) :

$$\hat{C}_A(\tau) = \frac{2}{\pi} q^2 e^{-\frac{q^2}{8\sigma^2}} \left[\mathrm{I}\left(\sqrt{\frac{1+\rho}{1-\rho}}, \frac{q^2}{2\sigma^2}\right) - \mathrm{I}\left(\sqrt{\frac{1-\rho}{1+\rho}}, \frac{q^2}{2\sigma^2}\right) \right]. \tag{6}$$

Type B, $\theta = \pm 1/2$ (huit voisins) :

$$\hat{C}_B(\tau) = \frac{q^2}{2\pi} \arcsin \rho(\tau) + \frac{2}{\pi} q^2 e^{-\frac{q^2}{2\sigma^2}} \left[\mathrm{I}\left(\frac{\rho}{\sqrt{1-\rho^2}}, \frac{q^2}{2\sigma^2}\right) + \mathrm{I}\left(\sqrt{\frac{1+\rho}{1-\rho}}, \frac{q^2}{2\sigma^2}\right) - \mathrm{I}\left(\sqrt{\frac{1-\rho}{1+\rho}}, \frac{q^2}{2\sigma^2}\right) \right]. \tag{7}$$

(*) Séance du 23 juillet 1962.

[1] G. Bonnet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 825.

[2] Whittaker et Watson, *Modern Analysis*, Cambridge, 1958.

[3] A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson, Paris, 1961.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

AUTOMATIQUE. — *Dispositif d'optimisation d'un processus fonction de deux variables.* Note (*) de M. **André Stempien**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur présente un dispositif électronique particulièrement simple permettant à un système à deux variables possédant un extremum de se maintenir à son voisinage.

Soit un système à deux variables $Y = F(X_1, X_2)$ présentant un minimum pour une valeur donnée $X_i = X_{i,m}$ $(i = 1, 2)$. Nous voulons créer un système qui maintiendra les variables X_1 et X_2 le plus près possible des valeurs $X_{i,m}$; pour ce faire nous proposons le système donné sur la figure 1.

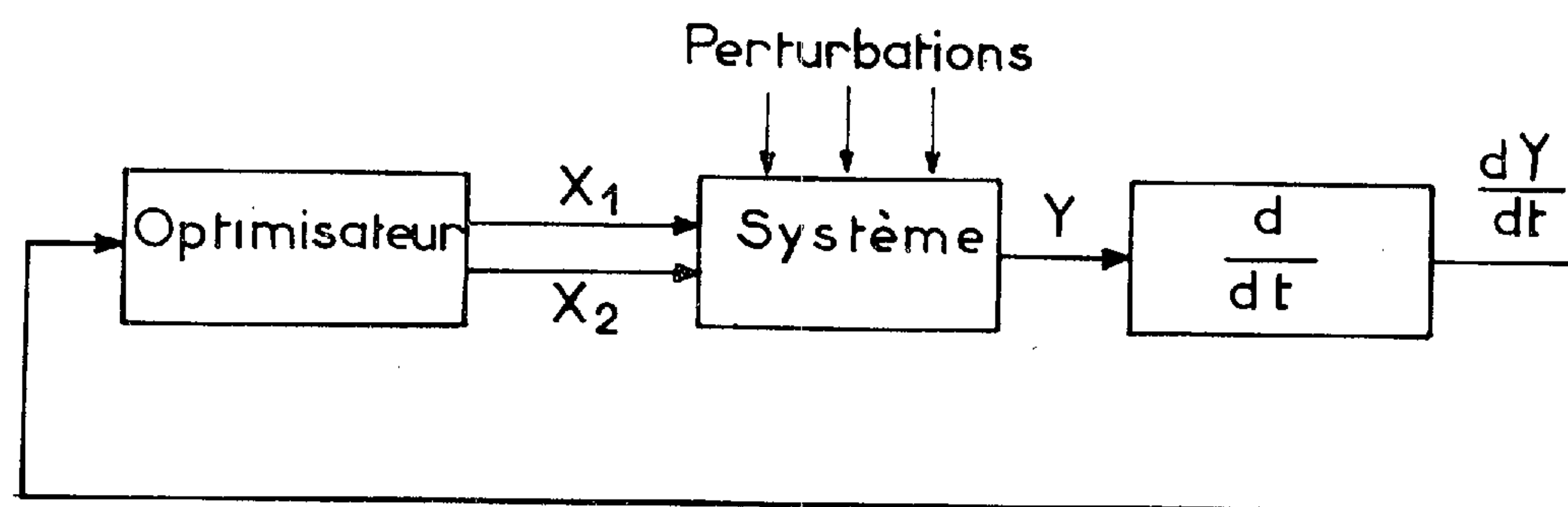


Fig. 1.

Le critère choisi selon lequel travaille le dispositif d'optimisation ou optimisateur est le signe de la dérivée de la grandeur de sortie Y. L'optimisateur présente à sa sortie les deux variables X_1 et X_2 qui sont appliquées au système; ces deux variables varient toujours selon les équations :

$$(1)\qquad \begin{cases} X_1 = \zeta_1 at + X_{1,0}, \\ X_2 = \zeta_2 at + X_{2,0}, \end{cases}$$

où

$$(2)\qquad \begin{cases} \left.\begin{aligned} \zeta_1 &= \text{sign}\cos\omega_\nu t \\ \zeta_2 &= \text{sign}\sin\omega_\nu t \end{aligned}\right\} & \text{pour } \dfrac{dY}{dt} > 0; \\ \left.\begin{aligned} \zeta_1 &= \text{sign}\cos\omega_\nu t_\alpha \\ \zeta_2 &= \text{sign}\sin\omega_\nu t_\alpha \end{aligned}\right\} & \text{pour } \dfrac{dY}{dt} \leq 0; \end{cases}$$

$\omega_\nu = 2\pi/T_\nu$ est la pulsation de l'optimisateur; t_α est la valeur de t pour laquelle dY/dt est devenu négatif.

Il est évident que, pour une valeur négative de dY/dt nous nous rapprochons du minimum, donc il faut maintenir le sens de variation des variables X_i. Si dY/dt est positif nous nous éloignons du minimum et il faut changer le sens de variation d'une ou des deux variables X_i. Ces deux états sont illustrés par les équations (2).

Sur la figure 2 est illustrée l'arrivée au minimum d'un système ainsi optimisé.

Sur la figure 3 sont donnés les parcours des différents signaux du système pour l'arrivée au minimum selon la figure 2.

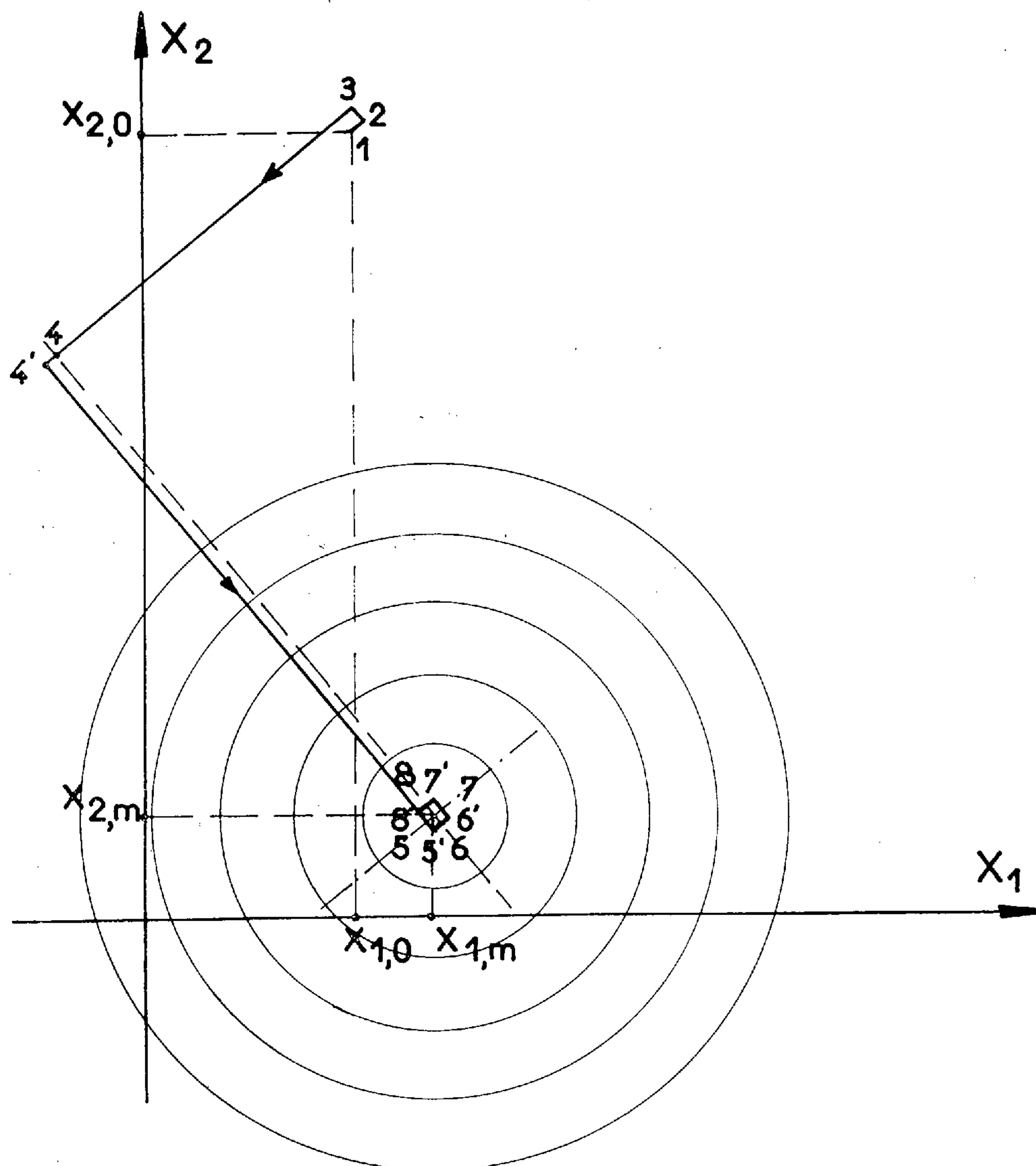


Fig. 2.

A l'instant (1) la dérivée dY/dt est positive donc, après un temps $T_c/4$, l'optimisateur change le signe de dX_1/dt (2); comme cela ne suffit pas pour rendre dY/dt négatif; après un second temps $T_c/4$ (3) l'optimisateur change le signe de dX_2/dt, ce qui rend $dY/dt < 0$. Ces signes dX_i/dt sont maintenus jusqu'au temps (4) où $dY/dt > 0$; après un temps $T_c/2$ (4') l'optimisateur change le signe de dX_1/dt, ce qui rend $dY/dt < 0$ et nous

arrivons au point (5). Comme nous sommes déjà à proximité du minimum, le système oscille autour avec une fréquence 1/2 T_v.

Le schéma bloc de l'optimisateur est donné sur la figure 4.

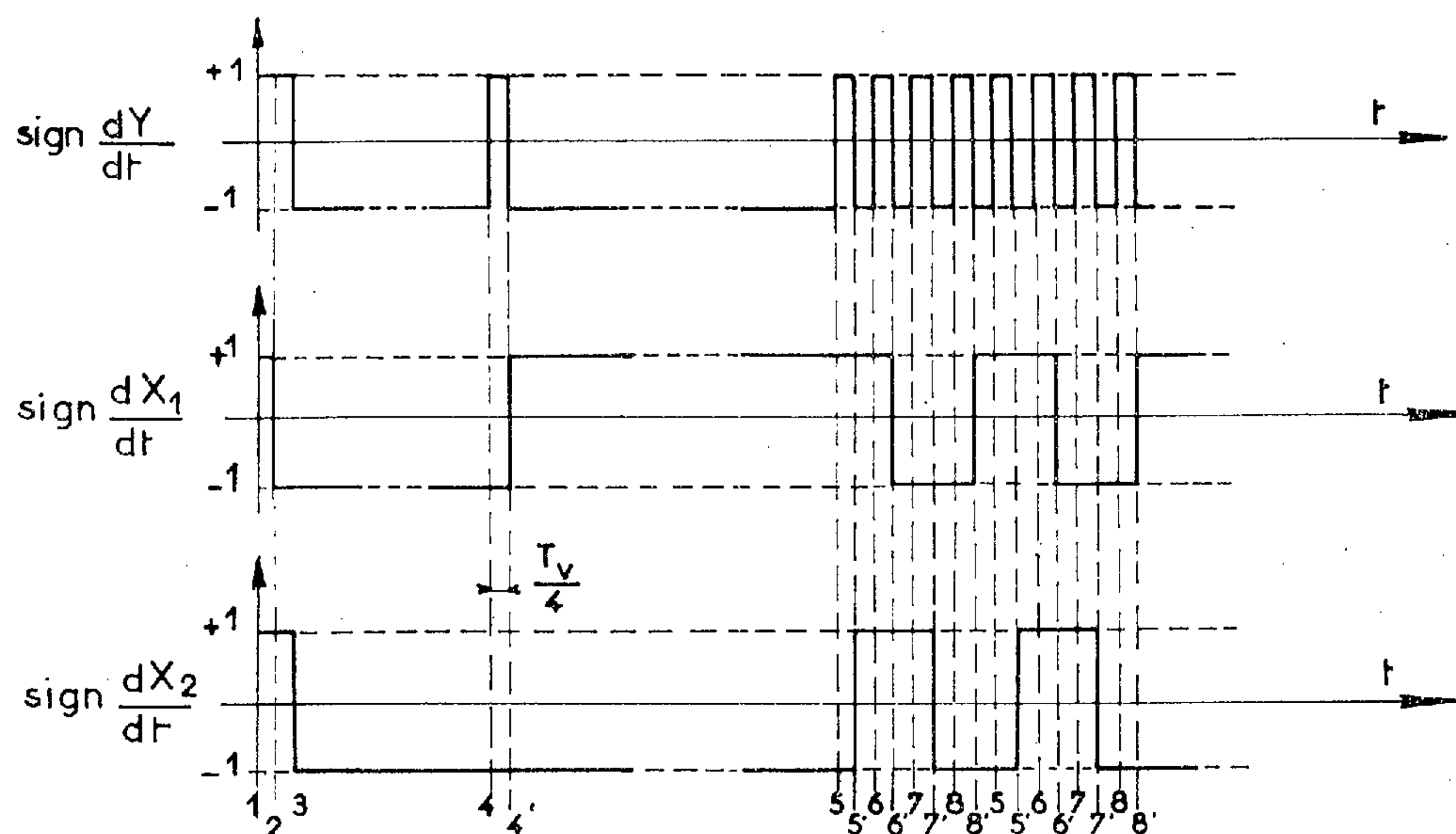


Fig. 3.

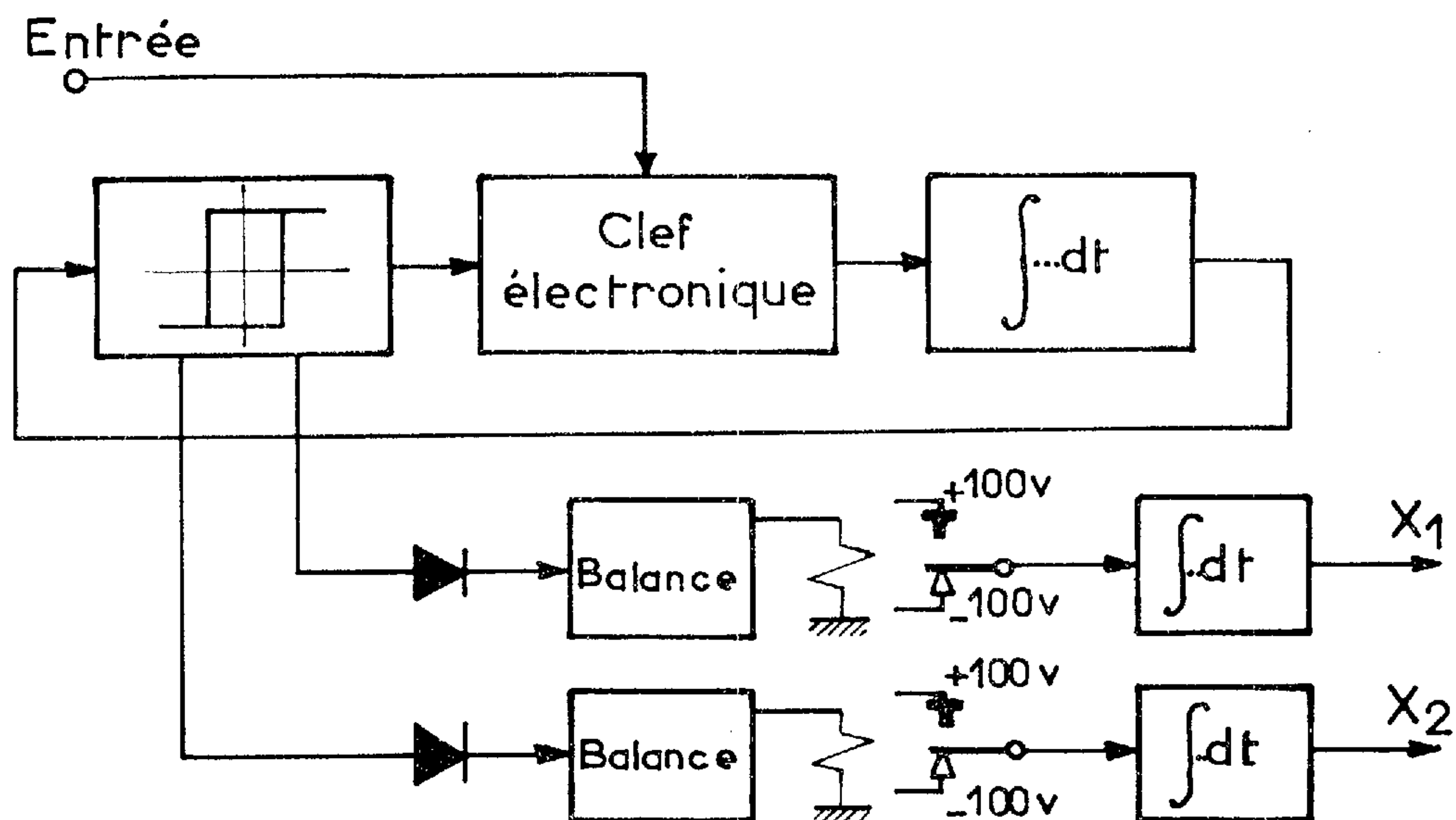


Fig. 4.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(*Institut d'Automatisation de l'Académie des Sciences Polonaise, Varsovie* et *Laboratoire de Génie Électrique*, 2, *rue des Écoles, Toulouse.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Des oscillations tridimensionnelles dans un canal à houle. Calcul approché du mouvement présentant un transport de masse longitudinal.* Note (*) de M. **Pierre Gaillard**, présentée par M. Henri Villat.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous avons décrit le mouvement oscillatoire du liquide avec surface libre et nous avons explicité les résultats du calcul approché au second ordre inclusivement par rapport aux cambrures, relatifs au mouvement irrotationnel et à celui qui ne comporte aucun entraînement continu des particules. Nous exposons ci-après, avec les mêmes notations, les résultats relatifs à l'hypothèse d'un transport de masse uniquement longitudinal dont la vitesse C (y_0, z_0) est donnée arbitrairement et d'ordre 1, au moins, par rapport aux cambrures. Cette fonction est supposée, au second ordre d'approximation tout au moins, indépendante de l'abscisse longitudinale x_0 afin de satisfaire à l'équation de continuité au sein du liquide. Nous nous limitons ici à l'étude des ondes progressives et nous poserons

$$v_{1jc} = \mu_{1j}x - \nu_j t - \varphi_j, \qquad w_{1jc} = \mu_{1j}(x_0 - Ct) - \nu_j t - \varphi_j \qquad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

n désigne le nombre total de couples de houle.

Déplacement des particules liquides. — Le vecteur déplacement $\vec{M}$ est lié à celui du mouvement sans transport de masse $\vec{M}_s$ [*cf.* (2)] par la relation

$$\begin{aligned}\vec{M}(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) = {} & \vec{C}(y_0, z_0).t + \vec{M}_s(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) \\ & - \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, F_2(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) \\ & - C(y_0, z_0)\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \Psi_{s1}(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) \\ & + \Psi_{s1}(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0)\, \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, C(y_0, z_0) \qquad (j = 1, 2, \ldots, n)\end{aligned}$$

où

$$\Psi_{s1}(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) = -\sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \rho_{1j}}{\nu_j \operatorname{sh} \mu_j h} \cos w_{1jc} \cos u_{2j} \operatorname{ch} u_{3j},$$

$$F_2(\ldots, w_{1jc}, \ldots, y_0, z_0) = \sum_{j=1}^{n} \frac{a_j \rho_{1j}}{\nu_j \operatorname{sh} \mu_j h} \cos w_{1jc}\, G_j(y_0, z_0).$$

Les fonctions $G_j(y_0, z_0)$ qui n'ont pas d'expression analytique simple dans le cas tridimensionnel, sont représentées au moyen de développements du type

$$G_j(y_0, z_0) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} A_{jpq}\, G_{jpq}(y_0, z_0),$$

où

$$G_{jpq}=\begin{cases}\cos\rho_p(y_0+a)\operatorname{ch}\omega_{j0}(z_0+h) & \left(\rho_p=p\dfrac{\pi}{2a};\ p \text{ entier} \geqq 0\right),\\ \cos\rho_p(y_0+a)\cos\omega_{jq}(z_0+h) & (q\geqq 1),\end{cases}$$

ω_{j0} est la racine réelle et ω_{jq} sont les racines imaginaires pures de l'équation classique d'Airy. D'autre part, on convient de noter $i\,\omega_{jc}$ $(i=\sqrt{-1})$ et ρ_m les valeurs des paramètres $i\,\omega_{jq}$ et ρ_p lorsqu'ils s'identifient respectivement à μ_j et μ_{2j}. La validité d'une telle représentation est démontrée dans [4].

a. Les coefficients A_{jpq}, autres que A_{jmc}, sont déterminés par

$$(\rho_p^2-\rho_m^2+\omega_{jq}^2-\omega_{jc}^2)\,I_{1jpq}A_{jpq}=a_j\sum_{s=0}^{\infty}C_{jrs}\left\{(\rho_r^2+\omega_{jq}^2+\omega_{jc}^2)\,J_{1jsq}-2J_{2jsq}\right\}$$
$$-\frac{\nu_j l_{pm}a_j\cos\omega_{jq}h}{\mu_{1j}}\left(\frac{\nu_j^2}{g}\operatorname{ch}\mu_j h-\mu_j\operatorname{sh}\mu_j h\right),$$

où

$$I_{1jpq}=\frac{l_p a_j(2\omega_{jq}h+\sin 2\omega_{jq}h)}{4\omega_{jq}},$$

$$J_{1jsq}=\frac{l_r\omega_{jc}\sin\omega_{jc}h\cos\omega_{jq}h\cos\omega_{js}h}{(\omega_{js}^2+\omega_{jc}^2-\omega_{jq}^2)^2-4\omega_{jc}^2\omega_{js}^2}\left[\omega_{js}^2+\omega_{jc}^2-\omega_{jq}^2+\frac{2\omega_{jq}^2}{\cos^2\omega_{jq}h}\right],$$

$$J_{2jsq}=\frac{l_r\omega_{jc}\sin\omega_{jc}h\cos\omega_{jq}h\cos\omega_{js}h}{(\omega_{js}^2+\omega_{jc}^2-\omega_{jq}^2)^2-4\omega_{jc}^2\omega_{js}^2}\left[\frac{2\omega_{jc}^4}{\cos^2\omega_{jc}h}-(\omega_{js}^2+\omega_{jc}^2-\omega_{jq}^2)\left(\omega_{jq}^2+\frac{\omega_{jc}^2}{\cos^2\omega_{jc}h}\right)\right],$$

$$l_{pm}=\begin{cases}l_p & \text{si } p=m\\ 0 & \text{si } p\neq m\end{cases};\qquad l_r=\begin{cases}2 & \text{si } r=0\\ 1 & \text{si } r\neq 0\end{cases};\qquad \varepsilon_r=\begin{cases}+1 & \text{si } r=p+m,\\ -1 & \text{si } \begin{cases}r=p-m;\ p\geqq m,\\ r=m-p;\ m\geqq p.\end{cases}\end{cases}$$

b. Les coefficients A_{jmc} sont indéterminés. Cette propriété traduit simplement le caractère arbitraire du choix des petits paramètres a_j par rapport auxquels est développée la solution de notre problème.

Relation entre h, ν_j, et μ_j. — Cette relation s'obtient en écrivant que la pression est constante à la surface libre du liquide. Dans l'hypothèse où $C(y_0, z_0)$ est du premier ordre par rapport aux a_0, la relation classique d'Airy est à remplacer, au second ordre d'approximation, par

$$0=-\frac{l_m\nu_j a_j\operatorname{ch}\mu_j h}{\mu_{1j}}\left(\frac{\nu_j^2}{g}\operatorname{ch}\mu_j h-\mu_j\operatorname{sh}\mu_j h\right)$$
$$+\sum_{S=0}^{\infty}\left\{C_{j,0,s}(\omega_{jc}^2 J_{1jsc}-J_{2jsc})+C_{j,2m,s}\left[(2\rho_m^2+\omega_{jc}^2)J_{1jsc}-J_{2jsc}\right]\right\}.$$

Équation cartésienne de la surface libre :

$$z_L(\ldots,\nu_{1jc},\ldots,y)=z_{SL}(\ldots,\nu_{1jc},\ldots,y)-C(y,0)\frac{\partial\Psi_{s1}}{\partial z}(\ldots,\nu_{1jc},\ldots,y,0)$$
$$+\Psi_{s1}(\ldots,\nu_{1jc},\ldots,y,0)\frac{\partial C}{\partial z}(y,0)-\frac{\partial F_2}{\partial z}(\ldots,\nu_{1jc},\ldots,y,0)$$
$$(j=1,2,\ldots,n).$$

On notera que cette équation est indépendante de $C(y_0, z_0)$ si l'on se limite à l'observation de la surface libre dans un plan longitudinal $y = b$: les termes liés à $C(y_0, z_0)$ peuvent en effet être incorporés à $z_{SL}(\ldots, V_{1jc}, \ldots, y)$ par un choix convenable des a_j. Cette propriété, analogue à celle énoncée par Daubert [*cf.* (5)] dans le cas bidimensionnel, n'est plus vraie dans l'ensemble du canal.

Champ des vitesses :

$$\vec{V}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z) = \vec{V}_s(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z) + X_{s1}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z)\,\overrightarrow{\text{grad}}\,C(y, z)$$
$$-\overrightarrow{\text{grad}}\left[\frac{\partial F_2}{\partial t}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z)\right] + \vec{C}(y, z)$$
$$-\sum_{\Theta}\frac{\partial\vec{c}}{\partial\beta}(y, z)\,\Theta_{s1}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z),$$

ou

$$(\Theta_{s1}, \beta) = (Y_{s1}, y), (Z_{s1}, z).$$

Distribution de la pression :

$$p(\ldots, v_{1jc}, y, z) = p_s(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z) + \frac{\partial^2 F_2}{dt^2}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z)$$
$$- C(y, z)\frac{\partial X_{s1}}{\partial t}(\ldots, v_{1jc}, \ldots, y, z) \qquad (j = 1, 2, \ldots, n).$$

Champ tourbillonnaire. — Le rotationnel $\vec{\Omega}$ est lié à celui du mouvement sans transport de masse [*cf.* (3)] par la relation

$$\vec{\Omega} = \vec{\Omega}_s + \vec{\Omega}^0_{c1} + \vec{\Omega}^0_{c2} - \frac{\partial\vec{\Omega}^0_{c1}}{\partial y}Y_{s1}(x, y, z, t) - \frac{\partial\vec{\Omega}_{c1}}{\partial z}Z_{s1}(x, y, z, t)$$

avec

$$\vec{\Omega}^0_{c1}(x, y, z) = \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{C}),$$

$\vec{\Omega}^0_{c2}(x, y, z, t)$ vecteur de composantes :

$$\xi^0_{c2} = \frac{D(X_{s1}, C)}{D(y, z)}; \qquad \eta^0_{c2} = \frac{D(Y_{s1}, C)}{D(y, z)}; \qquad \zeta^0_{c2} = \frac{D(Z_{s1}, C)}{D(y, z)};$$

X_{s1}, Y_{s1}, Z_{s1} désignent l'expression limitée au premier ordre d'approximation des composantes du déplacement $\vec{M}_s$.

(*) Séance du 2 juillet 1962.

(1) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 47.

(2) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 463.

(3) P. Gaillard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 636.

(4) P. Gaillard, *Thèse 3e cycle* (*Ann. Fac. Sciences Grenoble*, 1962).

(5) A. Daubert, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 375.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le graviton de spins* 2, 1 *et* 0, *particule associée au champ gravitationnel asymétrique inclinant les effets de spin.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Graviton couplé au tenseur inertial asymétrique du champ de Dirac. Au graviton classique de spins 2 et 0 s'ajoute un graviton de spin 1 couplé à la densité de spin.

Du lagrangien

$$(1)\qquad \mathcal{L} = -\frac{\hbar\chi}{c}\{\bar{\psi}[\partial^i]\gamma^j\psi(\delta_{ij}+U_{ij}) + 2k\bar{\psi}\psi\} + \frac{1}{2}U_{\underset{\vee}{ij}k}\{\partial^i U^{jk} - \partial^j U^{ik}\} + \varkappa^2 U_{jk}U^{jk} - \frac{1}{2}U_{\underset{\vee}{ij}k}U^{\overset{ijk}{\vee}}$$

on déduit comme d'habitude les équations

$$(2)\qquad \{(\delta_{ij}+U_{ij})\gamma^j\partial^i + k\}\psi = 0,$$

$$(3)\qquad U^{\overset{ijk}{\vee}} = \partial^i U^{jk} - \partial^j U^{ik},$$

$$(4)\qquad \partial^i U_{\underset{\vee}{ij}k} - \varkappa^2 U_{jk} = -\frac{\hbar\chi}{c}\bar{\psi}[\partial_j]\gamma_k\psi;$$

ψ, fonction d'onde, γ, matrices de spin usuelles, k, fréquence propre de l'électron de Dirac; U_{jk} et $U_{\underset{\vee}{ij}k}$, fonctions d'onde et $\varkappa$, fréquence propre (non nulle) du graviton de spins 2, 1 et 0; c, χ, $\hbar$, constantes de la relativité restreinte, de la relativité générale, des quanta; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$; métrique de Minkowski; $[\partial^i] = \underset{\rightarrow}{\partial^i} - \underset{\leftarrow}{\partial^i}$.

(2) est l'équation de l'électron soumis au potentiel gravitationnel asymétrique U_{ij}. En posant

$$(5)\qquad \gamma'^i = \gamma^i + U^i{}_j\gamma^j,$$

on ramènerait (2) à la forme plus familière

$$(6)\qquad (\gamma'^i\partial_i + k)\psi = 0,$$

les γ'^i satisfaisant alors aux formules de commutation

$$(7)\qquad \gamma'^i\gamma'^j + \gamma'^j\gamma'^i = 2\delta^{ij} + 4U^{ij}.$$

De (2) et de l'équation adjointe en $\bar{\psi}$ on déduit comme d'habitude les 2×5 équations de Franz Kofink, avec la substitution

$$[\partial^i] \rightarrow [\partial^i] + U^i{}_j[\partial^j]$$

par rapport au cas du ψ libre; U^{ij} étant faible, le terme complémentaire sera souvent négligeable, et nous allons considérer cette approximation.

Les (3) et (4) sont les équations du graviton de spins 2, 1 et 0, la source du champ étant le tenseur inertial asymétrique de l'électron (tenseur de Tetrode)

$$(8)\qquad T_{jk} = \frac{\hbar}{2c}\bar{\psi}[\partial_j]\gamma_k\psi;$$

de (3) et (4) on tire

(9) $$(\partial_i^i - \varkappa^2)\, U_{jk} = -2\chi T_{jk}.$$

Ces équations sont de forme semblable à celles de M. A. Tonnelat [1], mais les tenseurs U^{jk} et $U^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}}$ sont asymétriques sur j, k [2]. Du fait de la présence du terme en U dans (2), $\partial_j T^{jk}$ n'est pas nul, mais seulement très petit; d'après (4) il en va de même de $\partial_j U^{jk}$.

Le graviton classique de spins 2 et 0 s'obtient en symétrisant (3) et (4) sur j, k.

Le graviton de spin 1 (lié, on va le voir, aux effets gravitationnels de spin de l'électron) s'obtient en antisymétrisant (3) et (4) sur j, k. La relation (3, +) de Franz-Kofink (« formule de Tetrode ») permet d'écrire, à l'approximation adoptée,

(10) $$2c^2 T^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq \partial_i \sigma^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}},$$

avec l'expression de la densité de spin de Dirac :

(11) $$\sigma^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} = \frac{c\hbar}{2}\bar{\psi}\gamma^i\gamma^j\gamma^k\psi;$$

du fait de l'antisymétrie complète de σ^{ijk} :

(12) $$\partial_j T^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq 0, \qquad \partial_j U^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq 0.$$

De (3) antisymétrisée

(13) $$U^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} = \sum_{\text{circ}} \partial^i U^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}},$$

on tire alors

(14) $$\partial_i U^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq \partial_i^i U^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}}$$

et par conséquent, compte tenu de (9), de (4) antisymétrisée, puis de (10),

(15) $$\partial_i U^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} - k^2 U^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq -\chi\partial_i \sigma^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}}.$$

Dans le cas du champ U libre, l'isomorphisme des équations (13) et (15) avec celles de l'électromagnétisme est bien connu [3], et c'est sur lui qu'est fondée la première « théorie unitaire » de M. A. Tonnelat [4]. Mais, selon nous, les équations (13) et (15) du graviton de spin 1 décrivent les effets gravitationnels de spin. Si l'on fait la substitution

(16) $$V^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} = U^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}}, \qquad k^2 V^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} = U^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} - \chi\sigma^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}},$$

(13) et (15) se récrivent

(17) $$V^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} \simeq \partial_i V^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}},$$

(18) $$\sum_{\text{circ}} \partial^i V^{\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} - k^2 V^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}} = \chi\sigma^{\underset{\vee}{i}\underset{\vee}{j}\underset{\vee}{k}},$$

équations tout à fait semblables à celles de l'électromagnétisme, mais avec la densité de spin (du genre espace) à la place de la densité de courant (du genre temps). De plus, comme la densité de spin de Dirac n'a pas une divergence identiquement nulle, on n'a pas la « condition de Lorentz » en présence de sources ; de ce fait les équations en $(\partial_i^i - \varkappa^2)$ V n'ont pas de forme simple comparable aux conséquences de (9).

Perspectives futures. — I. Le point de vue ici présenté est naturellement complémentaire de celui de J. M. Souriau [5], qui propose une théorie unitaire pentadimensionnelle de l'électron de Dirac couplé au champ gravitationnel électromagnétique; le potentiel électromagnétique et le courant de Dirac sont alors décrits par les composantes en 5, i des tenseurs $U^{\alpha\beta}$ et $T^{\alpha\beta}$, vers $\gamma^5 = \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ ($\alpha, \beta, \ldots = 1, 2, 3, 4, 5$).

II. Ainsi qu'il ressort de calculs effectués par M. Lenoir et nous-même [6] dans le cas symétrique, les signes $\simeq$ employés ici à l'approximation linéaire seraient remplacés par des signes $=$ dans une théorie pleinement covariante au sens de la géométrie infinitésimale.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) M. A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2475.

(2) S. Lederer propose un formalisme très général de même interprétation physique que celui-ci, avec un graviton de masse propre nulle décrit par deux tenseurs $U_{\underset{\vee}{i}jk}$ et U_{jk} asymétriques sur j, k (travail non encore publié).

(3) LOUIS de BROGLIE, *Comptes-rendus* 212, 1941, p. 657.

(4) *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158 et 19, 1944, p. 396.

(5) Communication au *Colloque Blaise Pascal*.

(6) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 843.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Opérateurs de balayage et généralisation du principe de Huyghens.* Note de M. **Maurice Jessel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le nouveau principe est énoncé sous la forme d'un problème auquel les opérateurs de balayage apportent une solution immédiate.

1. *Problème.* — Soit la répartition C (P) du champ rayonné dans tout l'espace V par un système de sources primaires de densité K^0 (P), suivant une loi supposée connue

(1) $$\mathcal{O}C = K^0.$$

Trouver une nouvelle répartition de champ C_1 (P) *qui :*

α. *soit identique à* C (P) *dans le sous-ensemble ouvert donné* V_1 *de* V;

β. *soit identiquement nulle dans un autre sous-ensemble ouvert* V_2 *de* V (*donné également, et évidemment sans point commun avec* V_1);

γ. *obéisse partout dans* V *à une équation « du même type » que* (1) (*c'est-à-dire possédant le même opérateur* $\mathcal{O}$)

(2) $$\mathcal{O}C_1 = K_1.$$

Les conditions α, β et γ sont plus générales que les conditions I, II et III proposées par l'auteur dans sa thèse (¹) et qui étaient elles-mêmes une généralisation des conditions de Croze et Darmois (²) pour les ondes électromagnétiques.

2. *Solution par les opérateurs de balayage.* — Il suffit d'introduire un certain opérateur s_1 (P) — appelé opérateur de séparation dans une Note antérieure (³) — tel que

(3') $$s_1(P) = I \quad \text{(opérateur unité)} \quad \text{si} \quad P \in V_1,$$
(3'') $$s_1(P) = O \quad \text{(opérateur zéro)} \quad \text{si} \quad P \in V_2.$$

Les valeurs de s_1 (P) peuvent être choisies arbitrairement en dehors de V_1 et de V_2, c'est-à-dire dans le sous-ensemble S qui « sépare » V_1 et V_2; S n'est pas forcément une surface « d'épaisseur nulle ».

Pour satisfaire à α et β, il suffit de prendre

(4) $$C_1 = s_1 C.$$

Alors la condition γ sera satisfaite par la répartition de sources

(5) $$K_1 = s_1 K^0 + [\mathcal{O}(s_1 C) - s_1(\mathcal{O}C)],$$

où le crochet peut s'interpréter comme une distribution de sources secondaires (supportées en général par S)

(6) $$K_1^{II} = \mathcal{O}(s_1 C) - s_1(\mathcal{O}C).$$

3. *Identités directes.* — Dans certaines circonstances il peut être avantageux de spécialiser davantage les opérateurs, en réservant un opérateur s_1^{C} pour le balayage des champs et un opérateur s_1^{K} pour le balayage des sources primaires. Chacun d'eux devra satisfaire aux conditions (3), mais ils pourront différer entre eux sur S. La formule (6) devient alors

$$\mathrm{K}_1^{\mathrm{H}} = \mathcal{O}(s_1^{\mathrm{C}}\mathrm{C}) - s_1^{\mathrm{K}}(\mathcal{O}\mathrm{C}). \tag{7}$$

A l'équation (2) il correspondra une identité « directe », équivalant identiquement à la loi (1)

$$s_1^{\mathrm{C}}\mathrm{C} = s_1^{\mathrm{K}}\mathrm{K}^0 + [\mathcal{O}(s_1^{\mathrm{C}}\mathrm{C}) - s_1^{\mathrm{K}}(\mathcal{O}\mathrm{C})]. \tag{8}$$

4. *Identités inverses.* — Sous réserve de l'existence de l'opérateur inverse $\mathcal{O}^{-1}$ on peut écrire l'identité

$$s_1^{\mathrm{C}}\mathrm{C} = \mathcal{O}^{-1}\{s_1^{\mathrm{K}}\mathrm{K}^0 + [\mathcal{O}(s_1^{\mathrm{C}}\mathrm{C}) - s_1^{\mathrm{K}}(\mathcal{O}\mathrm{C})]\}. \tag{9}$$

C'est là le prototype de nombreuses formules, les unes connues comme celles de Kirchhoff et de Kottler, les autres nouvelles. Il suffit pour en écrire une de choisir explicitement un opérateur inversible $\mathcal{O}$ et deux opérateurs de balayage s_1^{C} et s_1^{K}, puis d'effectuer dans l'ordre les opérations indiquées.

5. *Remarques.* — *a.* On peut échanger les rôles des régions V_1 et V_2 en introduisant les opérateurs complémentaires $s_2 = \mathrm{I} - s_1$.

b. Seul le paragraphe 4 a introduit une restriction concernant l'opérateur $\mathcal{O}$. Ailleurs ce dernier pourrait être absolument quelconque, par exemple non-linéaire ou non-local.

c. Nous avions admis que le champ C était créé par des distributions de sources primaires K^0. Cette supposition était de pure commodité. On peut fort bien supprimer K^0 en admettant que le champ C provient d'un système convenable de conditions initiales ou aux limites.

d. Le fait d'avoir obtenu à si peu de frais un haut degré de généralité ne doit pas étonner. Car le principe de Huyghens concerne essentiellement les propriétés de transmission de l'espace qui sert de support au phénomène étudié. La nature particulière du phénomène, la répartition des sources primaires, la configuration des « morceaux » V_1 et V_2 de l'espace ne sont que des éléments accessoires qui peuvent conditionner la forme précise des relations cherchées mais ne sauraient mettre en jeu l'existence même du principe et des formules qui le traduisent en langage mathématique.

(1) A paraître dans la collection des *Publications Scientifiques et Techniques de l'Air.*

(2) *Comptes rendus,* 228, 1949, p. 824.

(3) *Comptes rendus,* 239, 1954, p. 1599.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Absorption diélectrique dans la phase rhomboédrique du titanate de baryum.* Note (*) de Mme **Flore Le Traon**, MM. **André Le Traon** et **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Lecomte.

Un maximum d'absorption diélectrique vérifiant la relation $\nu_M = A \exp(-U/kT_M)$ est observé dans la phase rhomboédrique de $BaTiO_3$. L'état du produit : poudre, céramique, cristal, laisse constante la valeur de U (0,046 eV), mais a une influence sensible sur A.

Nous avons déjà signalé [1] l'existence, pour des poudres microcristallines de $BaTiO_3$, d'un maximum d'absorption diélectrique, variable avec la température et la fréquence, intervenant dans la phase rhomboédrique de basse température, ($T_M = 30°K$ pour $\nu_M = 1$ MHz) et vérifiant la relation classique

$$(1)\quad \nu_M = A \exp\left(-\frac{U}{kT_M}\right), \qquad \text{avec} \quad U = 0{,}046 \pm 0{,}006\ \text{eV} \quad \text{et} \quad A = 5{,}6 \cdot 10^{12}\ \text{Hz}.$$

Le phénomène paraît général pour des poudres de ferroélectriques du type ABO_3. Nous l'avions observé pour $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ $SrTiO_3$ [1] et, plus récemment, pour des poudres de $KNbO_3$ et $KTaO_3$. On serait en présence d'une absorption de type Debye, imputable à une relaxation des dipôles ferroélectriques, qui ne se produirait cependant que dans certaines conditions : ainsi le comportement d'un monocristal monodomaine est, d'après Merz [2], totalement différent et ne présente aucune anomalie dans les pertes diélectriques pour ce domaine de température et de fréquence.

Nous avons donc étudié un monocristal de titanate de baryum à domaines multiples, dans des conditions de mesure (fréquence et champ) très voisines de celles utilisées pour les poudres. Dans ces conditions, seule une dispersion des courbes $\varepsilon''(T)$ selon la fréquence était visible au voisinage de la température de transition (200°K) (*fig.* 1 *c*), suggérant une interprétation identique à celle déjà formulée, lors d'observations antérieures sur le sulfate d'ammonium [3] : la transition de phase interrompt la variation de l'absorption diélectrique en fonction de la température avant son passage par un maximum. L'hypothèse d'une relation de type (1) conduit alors à rechercher des relaxations à températures inférieures à celle de la transition de phase, donc vers les basses fréquences. Nos mesures, orientées dans ce sens, ont alors permis la détermination, pour ce cristal, des valeurs : $U = 0{,}046 \pm 0{,}006$ eV et $A = 2 \cdot 10^3$ Hz.

Enfin, l'étude de céramiques industrielles au $BaTiO_3$ a mis en évidence un effet semblable avec des caractéristiques intermédiaires entre celles des poudres et du monocristal (*fig.* 1 *b*) :

céramique $BaTiO_3$ pur : $U = 0{,}047$ eV $\pm 0{,}006$ eV; $A = 10^8$ Hz;

céramique T 51 (95 % $BaTiO_3$) : $U = 0{,}050 \pm 0{,}006$ eV; $A = 7 \cdot 10^6$ Hz.

Il y a lieu de noter que le phénomène de relaxation rencontré se présente à l'état « pur » dans les poudres, alors qu'il se superpose dans les états

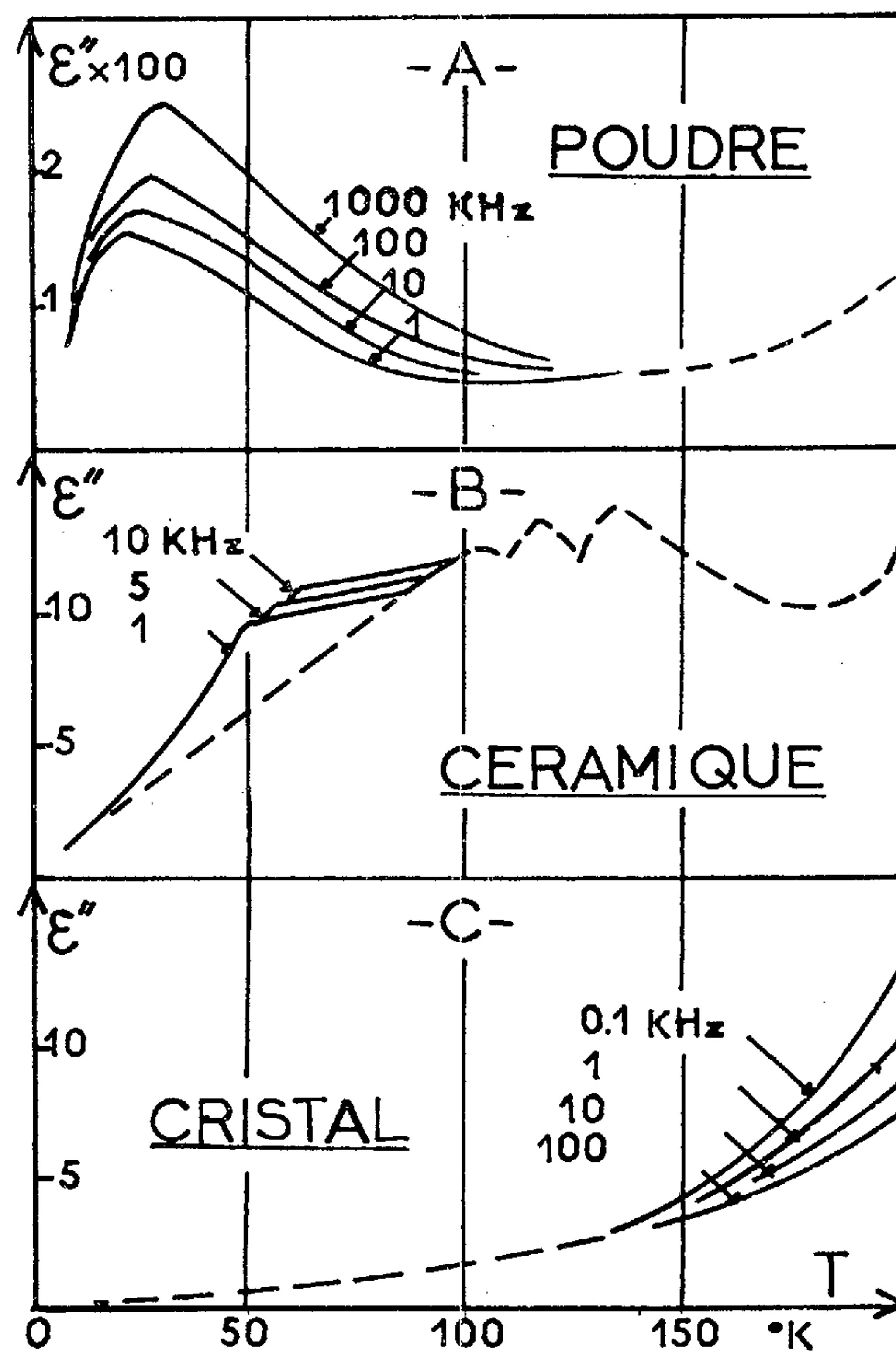


Fig. 1.

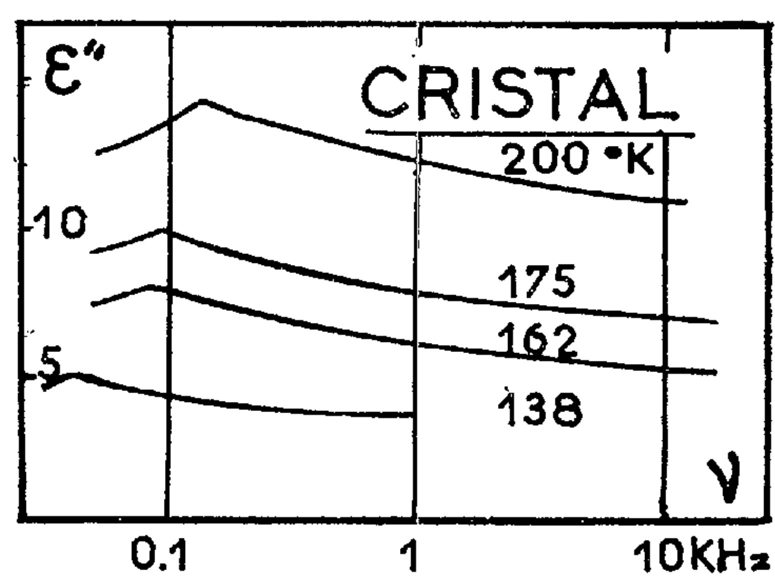


Fig. 2.

plus « condensés » — céramiques et cristal — à une croissance générale de $\varepsilon''(T)$ qui, pour les céramiques, conduit à un second groupe de maxi-

mums situé dans une gamme de températures autour de 130°K. C'est ainsi que, pour plus de clarté, nous avons représenté sur la figure 2 les courbes relatives au cristal, en fonction de la fréquence.

Les caractéristiques essentielles du phénomène sont présentées dans le diagramme log ν_M; $1/T_M$ de la figure 3 et dans la figure 1. Elles se résument en quatre points :

— Vérification de la validité d'une relation : $\nu_M = A \exp(-U/kT_M)$.

— Constance de U dans les trois cas : poudre, céramiques, cristal.

— Décroissance de A dans l'ordre : poudre, céramiques, cristal.

— Importance du phénomène pour les poudres, caractère secondaire de l'effet se superposant à un autre mécanisme d'absorption, dans les deux autres cas.

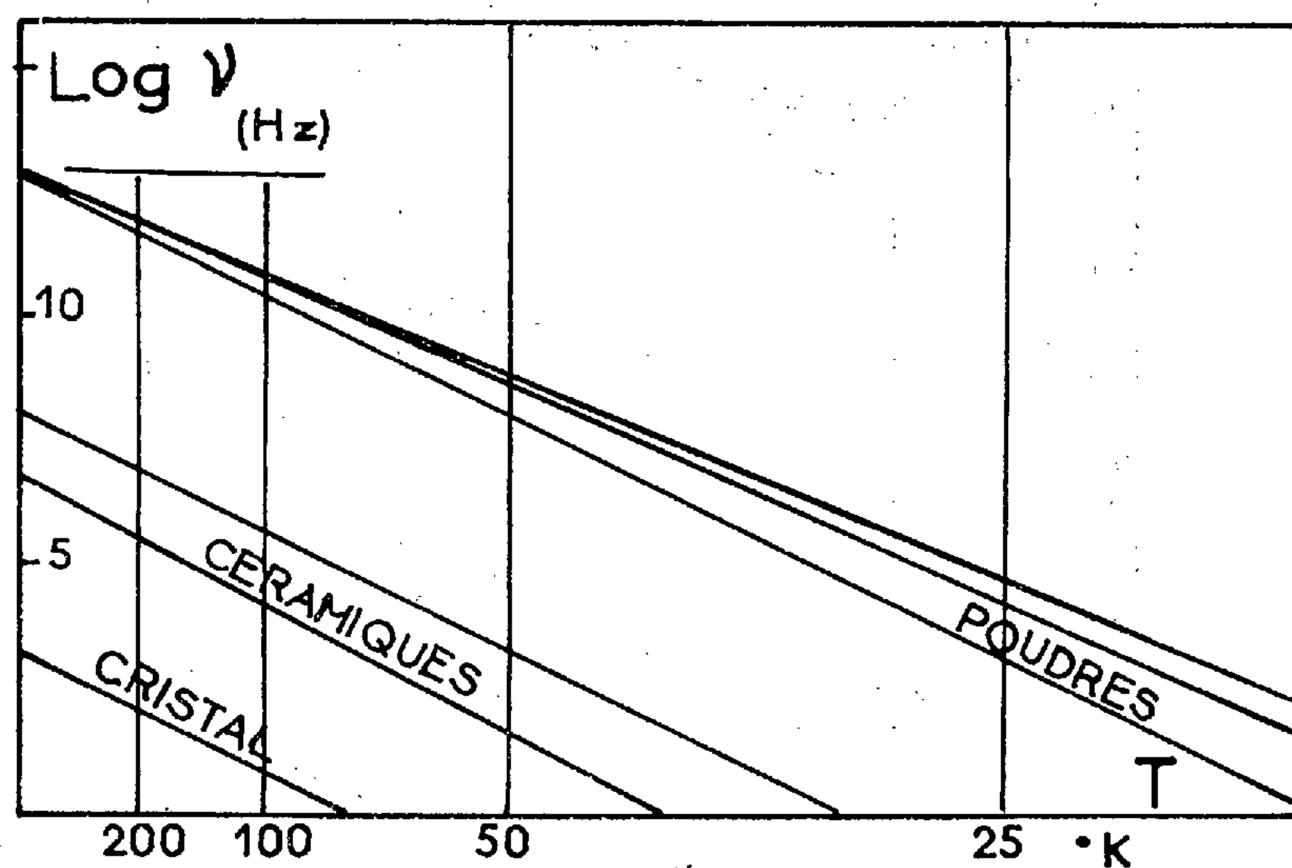


Fig. 3.

Il semble que le résultat obtenu soit en rapport avec une relaxation d'une fraction particulière des pseudo-dipôles ferroélectriques : celle qui appartient aux régions frontières des domaines de polarisation des échantillons étudiés. Nous nous proposons de développer prochainement cette hypothèse.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) F. LASBLEIS, A. LE TRAON et P. SAUVAGET, *Arch. Sc. Genève*, 10, 1957, p. 21 à 25 (fasc. spéc. Colloque Ampère, 1957).

(2) W. J. MERZ, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 1065.

(3) S. LE MONTAGNER, *Thèse*, Paris, 1957, p. 69 à 73.

(*Laboratoire de Physique-Ferroélectricité, Faculté des Sciences, Rennes.*)

DIÉLECTRIQUES. — *Semi-conductivité et propriétés diélectriques de la guanine*. Note (*) de MM. **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié entre — 120 et + 100°C la conductivité et les propriétés diélectriques de la guanine, sous forme de poudre comprimée, sous vide et dans l'air plus ou moins sec.

La guanine (2-amino 6-hydroxypurine) est une base purique, entrant notamment dans la constitution des acides nucléiques, dont les propriétés électriques ne semblent pas avoir été étudiées. C'est une poudre blanche très peu soluble dans l'eau et les solvants usuels non acides et non basiques, ce qui rend difficile l'étude du comportement diélectrique en solution. Nous avons étudié la poudre, formée de grains cristallins de quelques microns de diamètre, comprimée en pastilles sous une pression variable de 100 à 200 kg/cm^2; les pastilles ont une bonne cohésion du fait de la plasticité des grains et une faible porosité.

Les mesures ont été faites en appliquant des électrodes planes contre les faces des pastilles. On a opéré entre — 120 et + 100°C. La conductivité, très faible, était enregistrée en fonction de la température à l'aide d'un montage électrométrique. Les propriétés diélectriques ont été étudiées en basse fréquence par une méthode de pont; les capacités à mesurer étant très petites, il faut tenir compte des effets parasites et la précision absolue n'est pas excellente. Les déterminations ont été faites sous vide poussé (10^{-5} mm de mercure), dans l'air très sec et dans l'air légèrement humide. On a exclu le cas d'une atmosphère nettement humide qui conduit à des conductivités et à des pertes diélectriques relativement élevées et à de fortes constantes diélectriques apparentes avec intervention de l'effet Maxwell-Wagner. Avant les mesures les pastilles ont été stabilisées par chauffage sous vide; auparavant les résultats sont peu reproductibles, la conductivité est relativement élevée, la loi d'Ohm mal vérifiée (ensuite elle est vérifiée dans toute la gamme des champs appliqués, qui s'étendait jusqu'à 1500 V/cm).

Considérons d'abord la conductivité sous vide poussé. L'influence de la température, au-dessus de l'ambiante, se traduit par la relation simple

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E}{kT},$$

σ_0, voisin de $7.10^{-13}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour une pastille comprimée à 100 kg/cm^2, augmente légèrement avec la compression, ce qui s'explique par la diminution de la porosité, et l'on peut admettre une valeur limite de 1 à $2.10^{-12}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, tandis que E ne varie pratiquement pas et vaut 0,14 eV. A la température ambiante σ est égal à $3.10^{-16}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour une pastille

comprimée à 100 kg/cm². La semi-conductivité obtenue caractérise le cristal de guanine; elle est vraisemblablement électronique; avec un modèle classique de semi-conducteur intrinsèque on aurait une bande interdite relativement étroite (0,28 eV) et une mobilité très faible. Au-dessous de la température ambiante, les résultats sont plus complexes; il y a en effet des zones de températures où la conductivité apparente prend des valeurs anormales; elles se situent en gros autour de — 50°, — 90°, — 105°. En dehors de ces zones la conductivité diminue dans l'ensemble quand la température s'abaisse (à — 80° elle est de l'ordre de $1,5.10^{-16}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ pour la pastille déjà considérée), avec, quelquefois, des fluctuations importantes. Sous air très sec les résultats sont sensiblement les mêmes, qualitativement et quantitativement, que sous vide poussé; il faut seulement signaler autour de — 15° une zone où la conductibilité est nettement accrue.

Il existe pour la guanine des formes tautomères et l'on peut se demander si l'existence de zones anormales pour la conductibilité est liée à des transitions entre ces formes tautomères. On a déterminé par calorimétrie différentielle si des effets thermiques, pouvant être associés à des changements de structure, se manifestaient au refroidissement. Il y en a effectivement, mais leur relation avec les phénomènes de conductibilité électrique n'est pas évidente.

Les résultats des mesures diélectriques sont également complexes. Sous vide il n'y a pas de particularité notable au-dessus de la température ambiante, ε (constante diélectrique relative par rapport au vide) et tg δ (δ est l'angle de pertes) étant pratiquement constants. Pour une fréquence de 1 kHz on obtient sensiblement $\varepsilon = 3,5$ et tg $\delta = 0,01$ à 0,02; l'influence de la fréquence est d'ailleurs faible (il y a cependant une légère croissance de ε et tg δ quand la fréquence diminue). Les pertes sont beaucoup plus élevées que si la conductibilité intervenait seule; il y a donc une dissipation d'énergie associée à la polarisation diélectrique. Si l'on refroidit au-dessous de l'ambiante, ε, d'abord stable, passe ensuite par un maximum étalé de l'ordre de 5 vers — 70° puis revient à une valeur plus basse, tandis que tg δ donne deux maximums séparés par un minimum peu accusé situé vers — 70°; on peut songer à rattacher ce comportement aux transitions précédemment signalées.

L'air très sec conduit sensiblement aux mêmes résultats. Par contre, on observe d'importantes modifications dès qu'il y a un peu d'humidité. Alors, si l'on abaisse la température à partir de l'ambiante, ε et tg δ augmentent tout de suite; tg δ passe par un maximum (un peu au-dessus de 0°), puis décroît tandis que ε atteint un palier voisin de 4,5 (on obtient également un maximum pour ε avant le palier pour une humidité suffisante). Autour d'une température plus basse (— 95° pour une fréquence de 1 kHz) on observe un nouveau maximum pour tg δ tandis que ε retourne vers la valeur 3,5. La première particularité indiquée, qui se présente toujours dans la même zone de température quand la fréquence varie, pourrait être

liée à une évolution structurale, tandis que la seconde présente les caractères d'une relaxation dipolaire Debye (on le voit en observant le décalage en température quand on fait varier la fréquence).

L'humidité tend de toutes façons à augmenter les valeurs de ε et de tg δ. Si, partant de la température ambiante, on chauffe en présence d'humidité, ε et tg δ commencent par augmenter, puis, au-delà de 50° par exemple, il y a une décroissance; si l'on abaisse alors la température, la décroissance continue d'abord et l'on tend vers les valeurs de ε et de tg δ obtenues dans l'air sec; puis ε et tg δ remontent lentement. Cette évolution s'explique bien par les variations d'humidité de la pastille. Il faut signaler par ailleurs qu'en présence d'humidité l'augmentation de ε et de tg δ quand la fréquence diminue devient importante. Dans tous les cas on peut se demander s'il n'y a pas une relaxation diélectrique aux très basses fréquences et s'il ne subsiste pas dans le solide des phénomènes d'orientation dipolaire ayant une grande inertie. Des mesures de capacités statiques ont semblé confirmer ce point de vue, mais d'autres essais sont en cours en vue de préciser les anomalies encore mal expliquées. En tous cas il n'a pas été obtenu d'effet ferroélectrique pour la guanine.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(*Institut de Physique générale de l'Université de Lyon.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Susceptibilité paramagnétique propre des éléments de la matière. Éléments caractérisés par leurs spins non compensés des électrons célibataires d et f des sous-couches externes.* Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, transmise par M. Louis de Broglie.

On sait que seuls les éléments à configuration non symétriques ont des propriétés paramagnétiques. On montre que ce sont les électrons célibataires d et f des sous-couches externes qui sont responsables du paramagnétisme des éléments susceptibles de se dépouiller des couches externes par des liaisons ioniques.

J'ai repris ici comme précédemment ma propre classification des éléments de la matière [1] en considérant que la susceptibilité paramagnétique des éléments définis comme tels (éléments des séries chimiques dites secondaires de la classification périodique, entre autres, éléments dits de transition et terres rares) varie en raison du remplissage successif des sous-couches externes (de 3 à 7) par leurs électrons célibataires d et f et ne dépend que du moment résultant des spins non compensés pour une même température ordinaire.

Soit

$$(1) \qquad \chi_e = \chi_A \cdot 10^{-6}/n\,(d, f)$$

telle que la susceptibilité atomique χ_A soit rapportée au nombre d'électrons célibataires d ou f de l'élément considéré, et une fonction

$$(2) \qquad \mathrm{Log}\,\chi_e = \mathrm{Log}\,\chi_A \cdot 10^{-6}/n\,(d, f) = g\,(d + f)$$

variant en fonction des électrons d et f et en raison de leurs croissances sur les couches successives pour une température moyenne.

En appelant χ et χ' la même fonction mais de courbure opposée, j'obtiens entre les différentes séries définies ci-dessus et d'une série à l'autre différant entre elles de une fois $(p + f)$, la relation suivante :

$$(3) \qquad \prod_{n=0}^{2} \frac{(\chi\chi')_{2n+2}}{(\chi\chi')_{2n+1}} = e^{7\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 10^{-3}\,\mathrm{X}^2 + 2,143}.$$

On a $\mathrm{X}_{2n+2} - \mathrm{X}_{2n+1} = 1$, l'expression ci-dessus tend en définitive vers

$$e^{2,143} = 8,523.$$

On peut écrire finalement l'expression (3) sous la forme

$$\prod_{n=0}^{2} \frac{(\chi\chi')_{2n+2}}{(\chi\chi')_{2n+1}} = \sqrt{3}\,\frac{\mu_B}{\mu_W},$$

μ_B, magnéton de Bohr; μ_W, magnéton de Weiss.

Les valeurs des susceptibilités paramagnétiques ont été calculées à partir des relations (1), (2) et (3) et consignées au tableau suivant ainsi que les valeurs expérimentales récentes :

Z.	X=(d+f).	n.	$\chi_{e\,calc}\cdot 10^{-6}$,	$\chi_{e\,exp}\cdot 10^{-6}$.	Z.	X=(d+f).	n.	$\chi_{e\,calc}\cdot 10^{-6}$,	$\chi_{e\,exp}\cdot 10^{-6}$.
21.....	1	1	7,00	7,00	22.....	2	2	3,20	3,20
39.....	11	1	2,13	2,15	40.....	12	2	1,34	1,34
57.....	21	1	0,85	0,85	58.....	22	1	17,50	17,50
71.....	35	1	0,38	?	72.....	36	2	1,76	?
89.....	45	1	0,29	?	90.....	46	1	0,57	0,57
103.....	59	1	0,33	?	104.....	60	2	66,10	?
23.....	3	3	5,06	5,00	24.....	5	5	3,50	3,50
41.....	14	4	2,27	2,20	42.....	15	5	0,92	0,93
59.....	23	2	35,60	35,60	60.....	24	3	39,01	39,01
73.....	37	3	0,849	0,849	74.....	38	4	0,34	0,32
91.....	47	2	0,87	?	92.....	48	3	1,72	1,72
105.....	61	3	5,06	?	106.....	62	4	4,72	?
25.....	5	5	9,50	9,63	26.....	6	4	42,00	? Ferro
43.....	16	4	1,04	?	44.....	17	3	0,41	0,43
61.....	25	4	3,28	?	62.....	26	5	12,00	12,10
75.....	39	5	0,365	0,335	76.....	40	4	0,048	0,052
93.....	49	4	2,30	?	94.....	50	5	2,11	2,52
107.....	63	5	1,01	?	108.....	64	4	120,00	?
27.....	7	3	Ferro	?	28.....	8	2	Env. 22	? Ferro
45.....	18	2	1,06	1,08	46.....	20	0	Ind.	5,33

Z.	X = (d+f).	n.	$\chi_{e\,calc}.10^{-6}$, $\chi_{e\,exp}.10^{-6}$.	Z.	X = (d+f).	n.	$\chi_{e\,calc}.10^{-6}$, $\chi_{e\,exp}.10^{-6}$.
63.....	27	6	224,00 224,00	64.....	28	7	4800,00 4800,00
77.....	41	3	0,133 0,133	78.....	43	1	1,61 ?
95.....	51	6	4,02 4,00	96.....	52	7	37,23 ?
109.....	65	3	–	110.....	66	1	–

n, nombre d'électrons célibataires.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) R. AYNARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2165.

(2) *Constantes sélectionnées*, U. I. C. P. A., 1957.

SPECTROSCOPIE. — *Comparaison des effets produits par irradiation avec des neutrons et avec des rayons γ sur le spectre d'absorption excitonique de la cuprite.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **Michel Grosmann** et **Jean-Bernard Grun**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que le champ électrique interne créé dans la cuprite par irradiation simultanée avec des neutrons et avec des rayons γ est dû à l'effet des neutrons. L'effet des rayons γ permet, au contraire, de diminuer les champs résiduels pouvant exister dans le cristal.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les effets de l'irradiation dans une pile par des flux de neutrons et de rayons γ sur la série jaune du spectre d'absorption excitonique de la cuprite. Ces effets sont les suivants :

a. Déplacement vers les grandes longueurs d'onde du fond continu. Pour des doses croissantes, celui-ci empiète progressivement sur les raies de nombres quantiques décroissants qui disparaissent.

b. Apparition de nouvelles raies faibles entre les raies de la série.

c. Déplacement global du spectre de l'ordre de 1 Å vers les grandes longueurs d'onde.

Ces effets étant analogues à ceux d'un champ électrique, nous les avons attribués à la création par les rayonnements de défauts chargés produisant un champ électrique interne au cristal.

Nous avons repris ces expériences pour déterminer si ces effets étaient dus aux neutrons ou aux rayons γ.

A. *Irradiation par les rayons γ seuls.* — Des échantillons, dont les spectres d'absorption à 4°K avaient été préalablement étudiés, ont été exposés à différentes doses de rayonnement γ dans la bombe au ^{60}Co de l'Institut de Recherches nucléaires de Cronenbourg [2]. On a ensuite réétudié leurs spectres d'absorption. Pour des doses analogues à celles réalisées en pile, les effets observés sont les suivants (*fig.* 1) :

a. Déplacement, vers les courtes longueurs d'onde, du fond continu, qui n'empiète plus sur les raies de nombres quantiques $n > 6$. Ces raies apparaissent jusqu'à $n = 9$.

b. Déplacement global du spectre, de l'ordre de 1,5 Å, vers les courtes longueurs d'onde.

c. Les raies régulières ressortent avec un plus grand contraste.

Ces effets sont exactement inverses de ceux observés dans l'irradiation en pile. Ils sont analogues à ceux qu'on peut observer en faisant décroître un champ électrique appliqué au cristal. Nous supposons donc que le rayonnement γ de la bombe au ^{60}Co produit une diminution d'un champ électrique et de tensions internes au cristal.

Toutefois, les spectres de rayonnement γ de la bombe au cobalt et de la pile étant très différents, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences pour déterminer l'origine des effets observés après irradiation en pile.

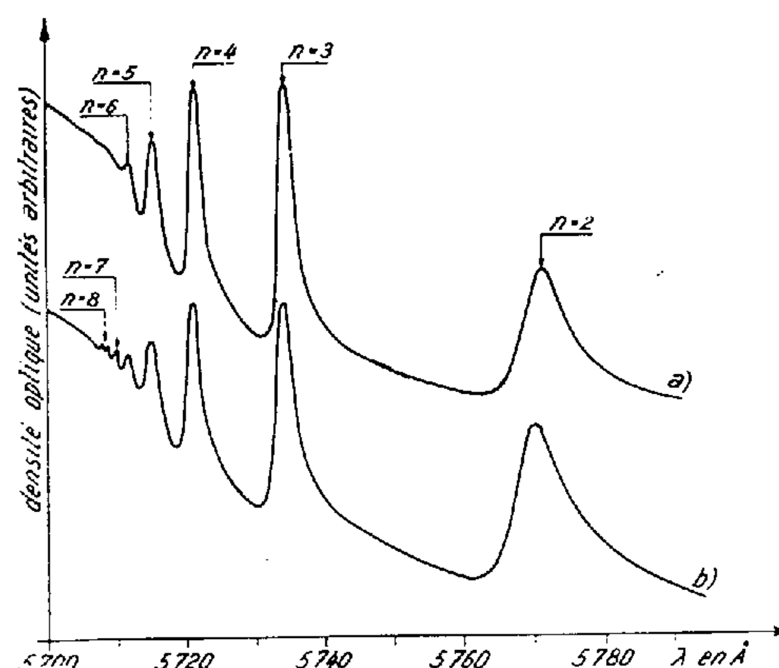


Fig. 1. — Courbes densitométriques de la série jaune du spectre d'absorption à 4°K d'un échantillon de cuprite de 30 μ d'épaisseur :
(a) Échantillon non irradié;
(b) Échantillon ayant été soumis à une dose de rayons γ de $1,9.10^{8}$ R dans la bombe au cobalt.

B. *Irradiation en pile permettant de comparer les effets des neutrons et ceux des rayons* γ. — Dans la pile *Mélusine* du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, où ont été effectuées nos irradiations [3], les flux de neutrons et de rayons γ diminuent de façons différentes quand on s'éloigne du cœur. En plaçant des échantillons à des endroits différents et pendant

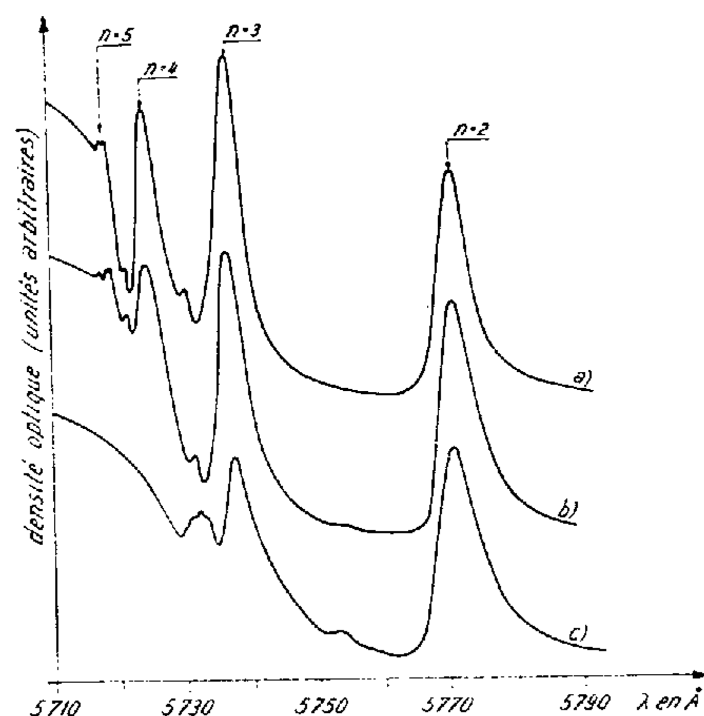


Fig. 2. — Courbes densitométriques de la série jaune du spectre d'absorption à 4°K d'échantillons de cuprite de 50 μ d'épaisseur irradiés en pile avec des neutrons et avec des rayons γ :
Doses : (a) $1,6.10^{14}$ n/cm²; $1,1.10^{7}$ R. (b) $1,9.10^{14}$ n/cm²; $2,9.10^{8}$ R.
(c) $2,9.10^{16}$ n/cm²; $3,4.10^{8}$ R.

des durées différentes, il est possible de soumettre certains à la même dose de γ et à des doses de neutrons différentes, d'autres à la même dose de neutrons et à des doses de γ différentes. Des échantillons de cuprite ont été irradiés de cette manière. Leurs spectres d'absorption à 4°K avaient été étudiés au préalable. Ils étaient identiques. La figure 2 représente les courbes densitométriques de la série jaune des spectres d'absorption à 4°K de ces échantillons après irradiation.

Les courbes 2*a* et *b* correspondent à des échantillons ayant subi les mêmes doses de neutrons. La dose de γ reçue par l'échantillon 2*b* est dix fois plus forte que celle reçue par l'échantillon 2*a*. Les spectres d'absorption de ces deux échantillons comportent les raies régulières de la série jusqu'à $n = 5$ qui est dédoublée. Ils comportent, en outre, des raies faibles. Deux de celles-ci, situées de part et d'autre de $n = 4$, figurent sur les courbes *a* et *b*, mais ressortent mieux en *b* qu'en *a*. Une autre, située au-delà de la raie $n = 5$ n'existe qu'en *b*.

Les courbes 2*b* et *c* correspondent à des échantillons ayant subi les mêmes doses de γ. La dose de neutrons reçue par l'échantillon 2*c* est cent fois plus forte que celle reçue par l'échantillon 2*b*. Les spectres d'absorption de ces échantillons sont très différents : les raies régulières correspondant aux nombres quantiques $n = 4$ et $n = 5$, qui existent en 2*b*, ont disparu en 2*c*, ainsi que la raie faible qu'elles encadraient et celle située au-delà de $n = 5$. La raie faible située en *b* entre $n = 3$ et $n = 4$ est devenue en *c* beaucoup plus intense. Elle présente trois composantes. Enfin, une nouvelle raie faible apparaît en *c* entre $n = 2$ et $n = 3$.

La comparaison des figures 2*b* et *c* montre que les perturbations observées dans le spectre dépendent très fortement de la dose de neutrons reçue par l'échantillon et croissent avec cette dose. La comparaison des figures 2*a* et *b* montre, au contraire, que les perturbations observées dans le spectre dépendent faiblement de la dose de γ reçue par l'échantillon. Dans ce cas, le faible effet est en sens contraire de celui produit par l'irradiation par neutrons.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) S. Nikitine, M. Grosmann et J.-B. Grun, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2505.

(2) MM. Coche et Adloff nous ont permis de réaliser ces expériences, ainsi que M. Meyer.

(3) Ces irradiations ont été effectuées par MM. Richard et Woehrle sous la direction de M. Rossillon.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination théorique de la constante d'écran magnétique associée aux protons de la molécule d'acétylène.* Note de Mlle **Françoise Cabaret**, MM. **Jean-René Didry** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

La constante moyenne d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ de la molécule d'acétylène a été calculée à l'aide des méthodes d'approximation déjà utilisées pour le méthane, compte tenu des particularités introduites par l'existence des orbitales π dégénérées décrivant la liaison multiple. Le résultat obtenu, soit $\bar{\sigma} = 26{,}38.10^{-6}$, paraît tout à fait satisfaisant par comparaison avec le méthane ($27{,}64.10^{-6}$), car on obtient ainsi un déplacement chimique théorique

$$\Delta\bar{\sigma} = 27{,}64 - 26{,}38 = 1{,}26.10^{-6},$$

très proche de la valeur expérimentale de $1{,}35.10^{-6}$ (écart relatif de 7 % pour $\Delta\bar{\sigma}$).

Comme dans le cas du calcul effectué sur la molécule de méthane [1], nous avons admis que l'état fondamental non perturbé de la molécule d'acétylène H'—C'≡C—H était convenablement représenté par un produit simple d'orbitales moléculaires du type combinaison linéaire d'orbitales atomiques et nous avons appliqué les relations d'additivité valables dans cette hypothèse, les constantes partielles d'écran attachées à chacune des orbitales se déduisant des équations précédemment établies par deux d'entre nous [2].

Dans de telles conditions, pour obtenir $\bar{\sigma}$ à partir de la relation

$$\bar{\sigma} = \sum_k \bar{\sigma}_k,$$

il y aura lieu essentiellement de calculer quatre contributions, soit :

1° *Contribution* $\bar{\sigma}_1$ *de chacune des deux orbitales de type* σ *assurant la liaison* C—H *avec le proton étudié* (H). — On utilisera la formule fondamentale

$$(1) \qquad \bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{k0}^2\left[2\vec{r}.\vec{r}' - \lambda_k(xx' + yy' - 2zz')\right]}{r^3}\,d\tau$$

pour laquelle les axes Oz et $O'z$ coïncident avec la liaison, O se situant au proton étudié et O' au centre de gravité électronique de l'orbitale. La longueur de la liaison est prise égale à $1{,}997\,a_0$, et, pour

$$(2) \qquad \Phi_{10} = N_1\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_C e^{-\alpha r_C} + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} z_C e^{-\beta r_C} + \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_H}\right],$$

O' se situe entre C et H à $0{,}70\,a_0$ de H tandis que $\lambda_1 = -0{,}215$ ($\alpha = 2{,}98/a_0$ et $\beta = 1{,}62/a_0$). Le calcul peut être entièrement conduit par voie analytique pour cette orbitale et l'on trouve

$$\bar{\sigma}_1 = +12{,}15.10^{-6}.$$

2° *Contribution $\bar{\sigma}_2$ de chacune des deux orbitales assurant la liaison σ entre les deux atomes de carbone.* — C'est encore la formule (1) qui permettra le calcul, en prenant

$$(3)\qquad \Phi_{20}=N_2\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_{C'}e^{-\alpha r_{C'}}+\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} z_{C'}e^{-\beta r_{C'}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_C\,e^{-\alpha r_C}-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} z_C\,e^{-\beta r_C}\right].$$

La distance internucléaire C≡C étant de 2,268 a_0, on a $\lambda_2 = -0,268$ et l'intégration de (1) a été conduite numériquement suivant la technique indiquée pour le méthane ([1]), par suite de la présence d'intégrales à trois centres (pas de 0,5 a_0 pour le rayon vecteur r et de 10 ou 20° pour les angles polaires θ). On obtient de cette façon

$$\bar{\sigma}_2 = +0,11.10^{-6}.$$

3° *Contribution $\bar{\sigma}_3$ de chacune des deux orbitales σ assurant la liaison lointaine* H'—C'. — La même méthode d'intégration numérique donne

$$\bar{\sigma}_3 = -0,036.10^{-6}.$$

4° *Contribution moyenne $\bar{\sigma}_4$ de chaque électron π de la liaison multiple.* — La relation (1) ne peut plus être appliquée pour cette dernière contribution par suite de la dégénérescence des orbitales π dans la molécule non perturbée, dégénérescence qui se trouve levée de manière différente suivant la direction du champ magnétique appliqué. Une difficulté de cette nature avait déjà été rencontrée au cours du calcul des susceptibilités magnétiques principales de C_2H_2 ([3]) et nous avons utilisé une méthode de résolution analogue à celle précédemment élaborée pour ce problème de susceptibilités. Il convient en conséquence de partir des relations donnant les composantes diagonales du tenseur $\vec{\vec{\sigma}}_k$, soit

$$(4)\qquad \sigma_{kuu}=\frac{e^2}{2mc^2}\int\frac{|\Phi_{k0}|^2}{r_3}\left[v^2+w^2-\left(\vec{r}\wedge\vec{\nabla}\right)_u G_{ku}\right]d\tau \qquad \begin{pmatrix}u\\v\\w\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

et de calculer directement $\bar{\sigma}$ par la relation $\bar{\sigma} = 1/3\ \mathrm{Trace}\left(\vec{\vec{\sigma}}\right)$, compte tenu des variations de Φ_{k0} suivant que le champ magnétique est appliqué parallèlement ou normalement à la direction Oz de la liaison. En posant

$$(5)\qquad \pi_x = Nx[e^{-\beta r_C}+e^{-\beta r_{C'}}] \quad \text{et} \quad \pi_y = Ny[e^{-\beta r_C}+e^{-\beta r_{C'}}],$$

on obtient finalement

$$(6)\qquad \bar{\sigma}_4=\frac{e^2}{6mc^2}\int\frac{\pi_x^2+\pi_y^2}{r^3}\left[r^2-(\lambda_4+3\lambda'_4)\frac{\rho^2}{8}+(\lambda_4+\lambda'_4)\frac{z^2}{2} -(\lambda_4+\lambda'_4+2)\frac{Zz}{2}+\frac{4}{3\pi}(1-\lambda'_4)\,X\rho\right]d\tau,$$

où

$$X = 1,20\,a_0,\qquad Z = 3,13\,a_0,\qquad \lambda_4 = -0,452,\qquad \lambda'_4 = -0,608,$$

$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ est le rayon semi-polaire associé à l'axe Oz. L'expression (6) est intégrable par voie numérique et donne

$$\bar{\sigma}_4 = + 0,48.10^{-6}.$$

Comme nous savons que les contributions des électrons internes 1 *s* des atomes de carbone sont négligeables ([4]), il s'ensuit

$$\bar{\sigma} = 2\bar{\sigma}_1 + 2\bar{\sigma}_2 + 2\bar{\sigma}_3 + 4\bar{\sigma}_4 = 26,38.10^{-6}.$$

La différence entre la constante d'écran théorique précédemment obtenue pour le méthane ([1]) et celle de l'acétylène est donc de

$$\Delta\bar{\sigma} = (27,64 - 26,38).10^{-6} = 1,26.10^{-6}.$$

C'est là une valeur en excellent accord avec le déplacement chimique expérimental car celui-ci vaut, d'après Pople et al. ([5]),

$$\Delta\bar{\sigma}_{\text{exp}} = 1,35.10^{-6}.$$

([1]) F. Cabaret, J. R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2902.
([2]) J. Guy et F. Cabaret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854.
([3]) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1436.
([4]) A. Sales, F. Cabaret et J. Guy, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 258.
([5]) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High-resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill Book, New-York, 1959.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de la dépolarisation de la lumière diffusée (effet Rayleigh) par le méthane et par l'argon.* Note de M. **André Massoulier**, présentée par M. Auguste Rousset.

Les mesures anciennes du facteur de dépolarisation de la diffusion Rayleigh du méthane avaient conduit soit à des nombres relativement élevés, en contradiction avec l'isotropie optique probable de la molécule, soit à une valeur nulle. Par comparaison avec l'argon, nous avons pu montrer que la diffusion Rayleigh du méthane est légèrement, mais sûrement dépolarisée. Enfin, un effet de pression a pu être décelé sur ces deux gaz.

1. Dans une Note précédente (¹), après avoir décrit un nouvel appareil de mesure du facteur de dépolarisation ρ de la diffusion Rayleigh dans les gaz et les vapeurs, nous avons donné le résultat de nos mesures pour le benzène, l'acétone, le propanol, le butanol et le sulfure de carbone. Nos valeurs étaient en général plus petites que celles, parfois assez dispersées, trouvées dans la littérature, l'écart relatif étant d'autant plus important que ρ était plus petit; pour le sulfure dont le facteur de dépolarisation est assez élevé ($\rho \neq 0,14$), notre résultat était en accord avec celui des autres auteurs. Ces valeurs expérimentales trop grandes proviennent de ce que le facteur ρ' accessible à l'expérience est plus grand que le facteur ρ qu'on mesurerait dans les conditions idéales de la théorie; au résultat brut des mesures, il convient donc d'apporter plusieurs corrections, la principale étant la correction de convergence, dont la valeur avec les montages anciens, dépassait souvent la valeur de ρ (²).

Un test de la validité de nos corrections consistait à étudier des corps dont la molécule est isotrope et pour lesquels le facteur de dépolarisation de la diffusion Rayleigh doit donc être nul. C'est notamment le cas de l'argon, tout au moins sous faible pression.

2. *Étude de l'argon.* — Les mesures anciennes, jusqu'en 1935, avaient donné des valeurs de $100\,\rho$ s'échelonnant de 0,42 à 0,55 (²). La dernière mesure est, à notre connaissance, celle que M. Rousset (³) a faite en 1937. L'extrapolation à une ouverture nulle des résultats relatifs à trois ouvertures le conduit à conclure que ρ est inférieur à 10^{-3}, c'est-à-dire qu'il est au moins quatre fois plus petit que le plus petit des nombres proposés précédemment.

Nous avons donc fait une nouvelle mesure à la température ordinaire, d'abord sous la pression atmosphérique dans un tube en croix classique en verre, puis sous pression plus élevée, dans un tube métallique, avec de l'argon pur (99,99 %). A cause de la petitesse du produit $R\rho$ (R, constante de Rayleigh), l'illumination en lumière naturelle entraîne l'apparition d'un fond important, et l'on n'a obtenu de très bons clichés qu'en lumière polarisée. Les poses sont alors longues (plusieurs semaines dans le cas d'une faible ouverture). Les valeurs de $10^4\,\rho$ rapportées à la lumière natu-

relle s'échelonnent de — 5,8 à + 5,4. On trouve des nombres tantôt positifs, tantôt négatifs, ce qui est bien en accord avec la valeur nulle (au moins très petite) de ρ. Compte tenu des erreurs possibles, nous conclurons simplement que, pour l'argon sous la pression atmosphérique : $\rho \leq 5.10^{-4}$.

3. *Étude du méthane.* — La molécule de méthane paraît isotrope à l'état normal. Cependant, les mesures antérieures à 1935 avaient donné des valeurs de 100 ρ comprises entre 0,34 et 1,5 [(2), (4)]. En 1935, Volkmann (5) après une étude critique de diverses causes d'erreurs et en tenant compte, par un calcul approché, des impuretés du méthane dont il dispose, trouve $\rho = 0$. Cependant, un effet Kerr mesurable, qui implique une anisotropie optique, a été décelé par Breazeale (6). La question du méthane n'était donc pas résolue et méritait d'être reprise.

Comme pour l'argon, nous avons étudié le méthane à la température ordinaire, d'abord sous la pression atmosphérique. Rien n'étant changé à l'appareil, le même tube en croix est rempli de méthane Philips pur (99,68 %), la principale impureté étant l'azote.

La lumière naturelle donne des clichés utilisables tandis qu'en lumière polarisée, le fond disparaît complètement. Plusieurs expériences ont été faites, en opérant chaque fois en lumière naturelle et en lumière polarisée, avec plusieurs ouvertures du faisceau incident. Les valeurs corrigées de $10^4 \rho$ sont alors comprises entre 16,6 et 27,6, avec une accumulation entre 19 et 21. On trouve une valeur un peu faible (16,6) et deux valeurs un peu fortes (26,6 et 27,6) mais, compte tenu des erreurs possibles, dues aux irrégularités des plaques photographiques, ces valeurs ne sont pas anormales. Nous avons conclu que pour le méthane sous la pression atmosphérique : $10^4 \rho = 20 \pm 4$.

Puisque nous trouvons, en opérant dans les mêmes conditions, que la lumière diffusée par le méthane est plus dépolarisée que celle diffusée par l'argon, la différence étant très supérieure aux erreurs d'expériences, nous pouvons conclure que la diffusion du méthane est légèrement, mais sûrement dépolarisée, contrairement à l'affirmation de Volkmann. Cependant notre nombre est inférieur au plus petit de ceux qui avaient été proposés [Ananthakrishnan : 34.10^{-4} (4)].

La molécule de méthane paraissant isotrope, ce qui doit entraîner $\rho = 0$, nous avons recherché avec soin les causes possibles d'erreur. Il est bien connu que les poussières résiduelles en suspension, la fluorescence (dépolarisée) l'effet Raman peuvent avoir une influence parfois notable sur le facteur de dépolarisation mesuré. L'influence des poussières doit être ici écartée car elle se serait manifestée dans le cas de l'argon traité exactement comme le méthane. La fluorescence, même d'une impureté, est très improbable. Par contre, étant donné la faible valeur de ρ. les trois raies Raman dépolarisées ($\rho = 6/7$) de fréquence 3 020, 1 526 et 1 302 cm^{-1} peuvent avoir un effet perceptible. Si l'on désigne par I l'intensité de la diffusion Rayleigh, par k I celle de la diffusion Raman dépolarisée, le facteur de

dépolarisation ρ' de la diffusion globale est lié à ρ par la relation approchée : $\rho' = \rho + k/2$ (k est un rapport d'intensités considérées du point de vue de leur efficacité sur le récepteur, ici la plaque photographique). On voit qu'une valeur de k égale à 10^{-3} (ordre de grandeur normal) entraînerait déjà une augmentation importante en valeur relative du facteur de dépolarisation mesuré.

Pour éliminer l'effet Raman il suffit d'opérer en lumière monochromatique (4 358 Å), en interposant des filtres convenables sur les faisceaux incident et diffusé. On observe ainsi une diminution de ρ qui passe à $(16 \pm 4).10^{-4}$. On retrouve ce résultat en plaçant simplement une cuve contenant une solution de nitrite de sodium sur le faisceau incident car on supprime alors les radiations 4 046 et 3 660 Å qui sont très efficaces du point de vue de l'effet Raman, les raies correspondantes tombant dans une région de bonne sensibilité de la plaque; au contraire, la radiation 4 358 Å donne des raies Raman dans une région où la plaque est moins sensible.

Nous adopterons finalement pour la diffusion Rayleigh du méthane à la pression atmosphérique et à la température ordinaire : $10^4 \rho = 16 \pm 4$.

4. *Influence de la pression.* — Volkmann [5] avait signalé pour le méthane une légère augmentation de ρ avec la pression. Afin d'étudier cette influence et de voir si ρ ne tendait pas vers zéro en même temps que la pression, nous avons construit un tube métallique et nous avons fait des expériences sous 2,5, 5, 10 et 20 kg/cm². On observe une très légère augmentation sous 5 kg/cm² et l'on a obtenu sous 10 et 20 kg/cm² les valeurs suivantes de $10^4 \rho$: 34 ± 6 et 52 ± 8.

Ces résultats ne permettent pas de conclure que ρ tend vers zéro en même temps que la pression.

Afin de vérifier que cette augmentation n'était pas due à une déformation des obturateurs en verre du tube, nous avons fait des mesures sur l'hydrogène et sur l'azote, de 20 kg/cm² à la pression atmosphérique et nous n'avons observé aucune variation de ρ à une précision au moins égale à 5.10^{-4}.

Par contre, l'argon présente comme le méthane un effet de pression très net. Les mesures ont été faites sous 2,5, 5, 10 et 16 kg/cm². On observe encore une variation très faible sous 5 kg/cm², mais sous 10 et 20 kg/cm² on trouve pour $10^4 \rho$: 18 ± 6 et 28 ± 6.

(1) A. MASSOULIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 358.
(2) J. CABANNES, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Les Presses Universitaires, Paris, 1929.
(3) A. ROUSSET, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1725.
(4) S. BHAGAVANTAM, *Scattering of Light and the Raman effect*, Chemical Publishing Company Inc., Brooklyn, New-York, 1942.
(5) H. VOLKMANN, *Ann. Physik.* 24, 1935, p. 457.
(6) BREAZEALE, *Phys. Nov.*, 49, 1936, p. 625.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

LUMINESCENCE. — *Distribution des pièges responsables de la phosphorescence de substances à base de fluoroméite.* Note (*) de Mlle **Nicole Chevalier**, Mme **Françoise Gaume-Mahn**, M. **Joseph Janin** et Mme **Jacqueline Oriol**, transmise par M. Louis Néel.

Dans un travail précédent, nous avons examiné les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission sous excitation par la radiation $\lambda = 3\,650$ Å, de produits luminescents à base de fluorure de calcium et d'oxyde d'antimoine. Dans tous les cas, le composé responsable de cette propriété est la fluoroméite qui est luminescente sans addition d'activateur ([1]).

Cependant, une étude complémentaire des diagrammes de Debye-Scherrer a montré :

a. que la fluoroméite préparée par la méthode de Butler ([2]) (action de Sb_2O_3 sur CaF_2 en présence de $CaCO_3$) contenait des proportions non négligeables de méta et de pyroantimoniate de calcium, car les conditions de formation et les domaines de stabilité de ces trois corps sont extrêmement voisins;

b. que l'action de CaF_2 sur 38 % de Sb_2O_3 (proportion donnant la luminescence maximale) ne permet d'obtenir la fluoroméite qu'en mélange avec une proportion importante de fluorure de calcium, mais que ce mélange ne contient ni méta ni pyroantimoniate de calcium.

A la température ambiante, les produits A présentaient, en lumière de Wood, une luminescence jaune moins intense que celle des échantillons B, mais leur déclin de phosphorescence paraissait plus long.

Nous avons entrepris une étude simultanée du déclin de la phosphorescence et de la thermoluminescence de ces deux groupes de « phosphors » dans un double but : comparer les distributions des pièges responsables de la phosphorescence de chacun de ces produits et essayer de vérifier, dans ce cas particulier, l'accord entre les valeurs des profondeurs de pièges et des durées de vie des électrons fixés dans les pièges qu'on déduit de la loi du déclin, d'une part et des mesures de thermoluminescence, d'autre part.

1° Le déclin de la phosphorescence a été étudié, à la température ordinaire, au moyen d'un phosphoroscope photoélectrique mis au point au laboratoire et décrit par ailleurs ([3]). La loi de décroissance n'est pas la même pendant les premières fractions de seconde et au bout de plusieurs minutes. Cependant, on peut tracer une courbe d'ensemble de la variation de log I en fonction de log t et la décomposer en exponentielles selon la méthode de D. Curie ([4]) en admettant un mécanisme monomoléculaire. On trouve plusieurs profondeurs de pièges; les durées de vie τ des électrons dans chacun d'eux sont portées au tableau I. On voit que les échantillons du type A et ceux du type B possèdent des pièges peu profonds avec des

valeurs de τ du même ordre de grandeur. Ces mesures, cependant, ne permettent pas de déceler les pièges profonds.

2° Le cryostat utilisé pour établir les courbes de thermoluminescence a été construit spécialement pour le chauffage sous vide et à vitesse constante de substances luminescentes entre — 190 et + 400°C. La courbe expérimentale donnant, en fonction de la température, l'intensité lumineuse émise (après excitation par une lampe à vapeur de mercure basse pression et déclin à — 190°C) présente plusieurs maximums plus ou moins séparés qui ont été décomposés en pics de Gauss. Les grandeurs caractéristiques des pièges responsables de l'émission (profondeur E, facteur de probabilité s et durée de vie τ des électrons dans les pièges à la température ambiante) ont été déterminées en admettant un mécanisme monomoléculaire, conformément à la théorie de Randall et Wilkins ([5]). Pour une vitesse de chauffage β, l'intensité de thermoluminescence I est, à la température T,

$$I = \text{Cte}\, s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \exp\left\{-\int_{T_0}^{T} \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} dT\right\}.$$

A la température T_m du maximum d'émission ($dI/dT = 0$), on obtient

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT_m}} \qquad \text{et} \qquad \log\frac{\beta}{T_m^2} = \log\frac{ks}{E} - E\frac{\log e}{k}\frac{1}{T_m}.$$

La méthode utilisée ([6]) consiste à répéter les mesures avec plusieurs vitesses de chauffage en déterminant chaque fois la température T_m des différents pics. On déduit les valeurs de E et de s de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant la variation de $\log(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$.

TABLEAU I.

Piège n°	Produits A.			Produits B.		
		Thermoluminescence			Thermoluminescence	
	Déclin τ (s).	τ (s).	E (eV).	Déclin τ (s).	τ (s).	E (eV).
1...	0,2	0,79	0,14	0,1	0,25	0,18
2...	2,1			1	2	0,27
3...	Entre 26 et 60	17	0,16	Entre 10 et 100	33	0,38
		51	0,19			
4...	Entre 280 et 420	300	0,29	–	–	–
5...	Inobservable à 20°C	$3,7.10^5$	0,8	–	–	–
6...	»	$6,3.10^9$	1,23	–	–	–

Les résultats portés au tableau I montrent tout d'abord qu'il existe dans les produits A, comme dans les produits B, des pièges assez peu profonds (0,15 à 0,3 eV) avec des valeurs des énergies E et des durées de vie τ comparables à celles calculées à partir des courbes de déclin. On peut en conclure que, d'une part, l'interprétation des résultats à l'aide d'un mécanisme monomoléculaire n'entraîne pas de trop fortes erreurs sur la distribution des pièges et, d'autre part, que la précision de la méthode

basée sur plusieurs vitesses de chauffage peut être regardée comme satisfaisante.

Il apparaît en outre, dans les produits A, des pièges plus profonds avec des énergies voisines de 1 eV qui ne peuvent être vidés qu'à température relativement élevée.

D'après les résultats ci-dessus et les données spectrales publiées antérieurement, il semble donc que la présence de petites quantités de méta et de pyroantimoniate de calcium dans les échantillons de fluoroméite étudiés intervienne pour modifier la luminescence de ce composé, notamment l'intensité de la phosphorescence, le domaine spectral d'excitation et la profondeur des pièges.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) Mme F. Gaume-Mahn, R. Bernard, P. Dupont et J. Janin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 544-546.

(2) Butler, Bergin et Hannaford, *J. Electr. Soc.*, 97, nº 4, 1950, p. 117-122.

(3) J. Janin et R. Dunand, Communication à la Société française de Physique, Groupe de Lyon, 26 juillet 1962.

(4) D. Curie, *Thèse*, Paris, 1952.

(5) J. Randall et M. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. London*, 184 *A*, 1945, p. 366-389.

(6) J. Janin, G. Josseron et J.-C. Souillat, Communication à la Société française de Physique, Groupe de Lyon, 26 juillet 1962.

(*Institut de Physique générale, Lyon.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Une nouvelle méthode permettant de produire un faisceau de particules polarisées.* Note (*) de MM. **Anatole Abragam** et **Jacques-Michel Winter**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous décrivons une méthode permettant d'obtenir des protons polarisés. Cette méthode utilise une séparation magnétique Stern-Gerlach et une transition en passage adiabatique dans une région de champ magnétique faible; cette méthode permet de polariser à 100 % un faisceau de protons et à 66 % un faisceau de deutons à l'aide d'un dispositif expérimental relativement simple.

Une méthode permettant d'obtenir un faisceau de protons polarisés destiné à être accéléré par un cyclotron a déjà été décrite [1]. Les protons polarisés sont produits en ionisant des atomes d'hydrogène dont les seuls sous-niveaux peuplés correspondent à $I_z = 1/2$. Cette méthode utilisait une technique de passage adiabatique [2]; la transition était effectuée dans une région où régnait un champ magnétique assez élevé.

Dans cette Note nous discutons une nouvelle méthode utilisant également le passage adiabatique, mais la transition ayant lieu dans un champ magnétique faible. Nous discuterons le principe de la méthode sur le cas des protons; on peut aisément l'étendre à d'autres particules.

Considérons les quatre niveaux d'énergie de l'hydrogène et leur variation avec le champ magnétique H_0 (*fig.* 1). Par un appareil du type Stern-Gerlach il est relativement facile de séparer les états *a* et *b* des états *c* et *d*. L'ancienne méthode consistait à inverser ensuite les populations des niveaux *b* et *d*. Remarquons que cette transition est interdite en fort champ magnétique; la condition de passage adiabatique n'était satisfaite qu'en employant un très fort niveau de radiofréquence.

La méthode que nous proposons est la suivante : après la sélection des atomes dans les niveaux *a* et *b* le jet atomique est amené dans une région où règne un faible champ magnétique; les trois niveaux *a*, *b*, *c* deviennent alors équidistants. Ces trois niveaux constituent les sous-niveaux d'un système possédant un moment angulaire $\vec{F}$ tel que $F = 1$. Effectuons alors un passage rapide dans cette région; pour cela le jet est soumis à un champ de radiofréquence alternatif $2 H_1 \cos \omega t$ appliqué à angle droit du champ H_0.

Pour assurer le passage adiabatique H varie entre $H_0 - \Delta H$ et $H_0 + \Delta H$, H_0 étant défini par $(\gamma_e/2)\, H_0 = \omega$, γ_e étant le rapport gyromagnétique pour l'électron libre. Dans ces conditions, les populations des niveaux m_F et $-m_F$ s'échangent. Seuls les niveaux *b* et *c* sont peuplés et, si l'on revient dans la région des champs élevés, seuls les niveaux tels que $\langle I_z \rangle = -1/2$ sont peuplés et les noyaux sont polarisés à 100 %.

Avec le même appareil Stern-Gerlach en utilisant l'ancienne méthode on obtient des protons possèdant une polarisation opposée.

Étudions maintenant les conditions que nous devons satisfaire pour obtenir le passage adiabatique. Les trois niveaux *a*, *b*, *c* ne sont strictement équidistants que si H est infiniment petit.

Si nous appelons ε la quantité

$$\varepsilon = (E_a - E_b) - (E_b - E_c), \qquad \text{alors} \quad \varepsilon \simeq \frac{(\gamma_e H_0)^2}{4\Delta W},$$

ΔW étant l'écart en énergie entre les sous-niveaux $F = 1$ et $F = 0$ $(\gamma_e H_0 \ll \Delta W)$. Le champ radiofréquence H_1 perturbe les niveaux et si $(\gamma_e H_1)/2 \gg \varepsilon$, nous pourrons négliger ε et considérer que les trois niveaux sont équidistants. Ceci nous conduit donc à la condition

$$\frac{\gamma_e H_1}{2} \gg \frac{(\gamma_e H_0)^2}{4\Delta W}. \tag{1}$$

La condition de passage rapide s'écrit

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \frac{\gamma_e}{2} H_1^2 \qquad (2)$$

auquel il faut ajouter $H_1 \ll \Delta H$. Comme il est prudent de maintenir un champ de signe donné, ΔH doit être inférieur à H_0.

Si l'on choisit $H_0 \sim 10$ gauss, $\omega \sim 15$ MHz, $\Delta H \sim 5$ gauss, $\varepsilon/\gamma_e = 0{,}1$ gauss. Étudions la condition (2) : si H_0 varie de 10 gauss sur 2 cm et si l'on admet comme vitesse du jet $v = 2.10^5$ cm on obtient $H_1 \gg 0{,}2$ gauss.

En résumé, 5 gauss $\gg H_1 \gg 0{,}2$ gauss. Une valeur de H_1 voisine de 0,6 gauss paraît être un choix raisonnable et est facile à produire pour des fréquences de l'ordre de 15 MHz.

Cette technique peut s'appliquer également au noyau de deutérium. Une première séparation avec un appareil Stern-Gerlach sélectionne les niveaux $\langle S_z \rangle = +1/2$. Après passage adiabatique en bas champ, puis retour en champ élevé, on obtient $\langle I_z \rangle / I = -2/3$.

On peut également utiliser l'ancienne méthode qui conduit à $\langle I_z \rangle / I = 2/3$ (mais elle nécessite une puissance radiofréquence très élevée). En combinant les deux méthodes on peut facilement inverser la polarisation. Plus généralement pour un spin I on obtient une polarisation $\langle I_z \rangle / I = -2/(2I+1)$.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) A. ABRAGAM et J. M. WINTER, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 374.

(2) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la chaleur de formation de S_2O par spectrométrie de masse.* Note (*) de M. **Robert Hagemann**, transmise par M. Francis Perrin.

Par l'étude des potentiels d'ionisation et d'apparition des molécules S_2O, SO_2 et S_2 par spectrométrie de masse, nous avons déterminé une valeur pour la chaleur de formation de S_2O soit $2\,S\,(R) + (1/2)\,O_2\,(g) \rightarrow S_2O\,(g)\ \Delta H_f\,(S_2O) \simeq -17$ kcal/mole. Pour cette étude nous avons été amenés à définir la composition de la vapeur de soufre sous basse pression, et à déterminer le potentiel d'ionisation de la molécule S_2 soit $9{,}7 \pm 0{,}1$ eV. Pour les molécules S_8, S_6, S_4 les potentiels d'ionisation trouvés sont respectivement $7{,}3 \pm 0{,}3$ eV, $8{,}5 \pm 0{,}3$ eV et $10{,}4 \pm 0{,}5$ eV.

Nous avons montré précédemment que l'action de l'oxygène sur le soufre sous basse pression, dans une décharge haute fréquence, conduit à un mélange de SO_2, S_2O, S_2 et O_2. Avant de déterminer les potentiels d'ionisation des molécules et d'apparition des ions fragmentés de ce mélange, nous avons mesuré les potentiels d'ionisation de SO_2 et de S_2 par souci d'homogénéité avec nos autres mesures.

Les valeurs bibliographiques [(1), (2)] données pour SO_2 et S_2 sont, en effet, divergentes dans un domaine de près de 2 V. Pour SO_2 nous avons trouvé :

$$P_I SO_2 = 12{,}5 \pm 0{,}2 \text{ eV},$$
$$P_{app} SO \text{ (de } SO_2) = 16{,}5 \pm 0{,}2 \text{ eV}.$$

Pour déterminer le potentiel d'ionisation de la molécule S_2, nous avons introduit le soufre dans un ballon de 10 cm³ environ relié par un capillaire à la source d'ions du spectromètre de masse. Le ballon et toute la canalisation en verre jusqu'à la source pouvant être chauffés.

Les mesures des potentiels d'ionisation conduisent aux résultats suivants :

$$P_I S_2 = 9{,}7 \pm 0{,}1 \text{ eV}, \qquad P_I S_4 = 10{,}4 \pm 0{,}5 \text{ eV},$$
$$P_I S_6 = 8{,}5 \pm 0{,}3 \text{ eV}, \qquad P_I S_8 = 7{,}3 \pm 0{,}3 \text{ eV}.$$

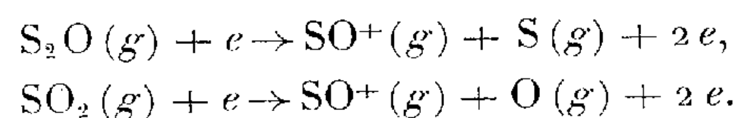
Les spectres de masse obtenus pour la vapeur de soufre, et le calcul des constantes d'équilibre entre les espèces S_8 et S_2, S_6 et S_2, S_4 et S_2 à partir des données de Preuner et Schupp (3) montrent que la vapeur de soufre est constituée en grande partie de molécules S_2, dans les conditions de température et de pression de la source d'ions du spectromètre de masse. Dans ces conditions, nous pouvons conclure que le potentiel mesuré pour S_2^+ est bien le potentiel d'ionisation de S_2 et non un potentiel d'apparition à partir des molécules S_8, S_6 ou S_4. Pour le mélange SO_2, S_2O, S_2 les potentiels d'ionisation et d'apparition mesurés sont :

$$P_I S_2O = 10{,}3 \pm 0{,}1 \text{ eV}, \qquad P_I S_2 = 9{,}7 \pm 0{,}2 \text{ eV},$$
$$P_I SO_2 = 12{,}7 \pm 0{,}2 \text{ eV}, \qquad P_{app} SO \text{ (de } S_2O) \leq 14{,}5 \pm 0{,}2 \text{ eV}$$

Sur les courbes d'efficacité d'ionisation du pic de masse 64 on sépare deux processus : l'un à 9,7 ± 0,2 eV qui correspond au potentiel d'ionisation de S_2, l'autre à 12,7 ± 0,2 eV qui correspond au potentiel d'ionisation de SO_2. On ne distingue pas un troisième processus qui serait le potentiel d'apparition de S_2 à partir de S_2O.

Sur les courbes d'efficacité d'ionisation du pic de masse 48 (SO^+), on mesure un seul processus. Les valeurs trouvées se placent entre 16,5 et 14,5 eV. On mesure 16,5 eV pour de grandes proportions de SO_2 et 14,5 eV pour de grandes proportions de S_2O. La valeur adoptée 14,5 ± 0,2 eV est attribuée au potentiel d'apparition de SO^+ à partir de S_2O.

Pour calculer $\Delta H_f(S_2O)$, nous avons utilisé les potentiels d'apparition de SO^+ à partir de S_2O et de SO_2 dans les deux réactions suivantes :



$$S_2O(g) + e \to SO^+(g) + S(g) + 2e,$$
$$SO_2(g) + e \to SO^+(g) + O(g) + 2e.$$

Les données thermodynamiques utilisées pour le soufre sont celles de Tuller ([4]).

Pour la réaction $2\,S\,(\text{Rhomb}) + 1/2\ O_2(g) \to S_2O(g)$ on trouve $\Delta H_f(S_2O) \simeq -17$ kcal/mole, réaction exothermique.

On a déduit que la somme des énergies de liaison dans S_2O est égale à 210,5 kcal/mole.

Pour les énergies de dissociation de S_2O en SO + S et S_2 + O, nous avons trouvé

$$D(SS-O) \simeq 106 \text{ kcal/mole}, \qquad D(OS-S) \simeq 94 \text{ kcal/mole}.$$

Les valeurs calculées pour $\Delta H_f(S_2O)$ et pour les énergies de dissociation de cette molécule ne sont données qu'en première approximation. Les résultats sont liés à la détermination du potentiel d'apparition du fragment SO^+ à partir de S_2O, sa valeur pourrait être en effet inférieure à la valeur mesurée.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

([1]) FIELD et FRANKLIN *Electron impact phenomena*, Acad. Press Inc. Publ., New York, 1957.

([2]) R. W. KISER, *Tables of ionization potentials*, United States Atom. Comm. Office of technical information, 1960.

([3]) PREUNER et SCHUPP, *Z. Physik Chem.*, 68, 1910, p. 129; SCHUPP *Diss.*, Kiel, Bonn, 1909.

([4]) TULLER, *The sulfur data Book* Mac Graw-Hill Co, New York, 1954.

(*Service des Isotopes stables*,
C. E. N., *Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette*, *Seine-et-Oise*.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Appareil de mesure de constantes cinétiques élevées de réactions en solution.* Note de MM. **Jacques Émile Dubois** et **Gérard Mouvier**, présentée par M. Léon Velluz.

Description d'un appareil qui maintient constante une très faible concentration d'un composé dans un milieu réactionnel et mesure sa consommation rapide d'une manière continue. Pour la réaction électrophile du brome avec une oléfine, l'appareil permet de déterminer les constantes de vitesse situées entre 50 et 10^8 l.mole^{-1}.mn^{-1}. Quelques microgrammes d'oléfine suffisent pour une mesure.

Une méthode d'étude cinétique d'une réaction, proposée par l'un de nous (1), repose sur la réalisation, par voie physique, de l'état quasi stationnaire d'une concentration C_x d'un composé X en solution. Ce dernier devant disparaître dès le début de la réaction étudiée, $A + X \rightarrow B$, l'asservissement physique de C_x implique une introduction contrôlée de quantités de X pour compenser sa disparition. Ceci étant réalisé, la méthode substitue à la cinétique de la disparition de A ou de X celle de l'introduction concomitante de X dans le milieu.

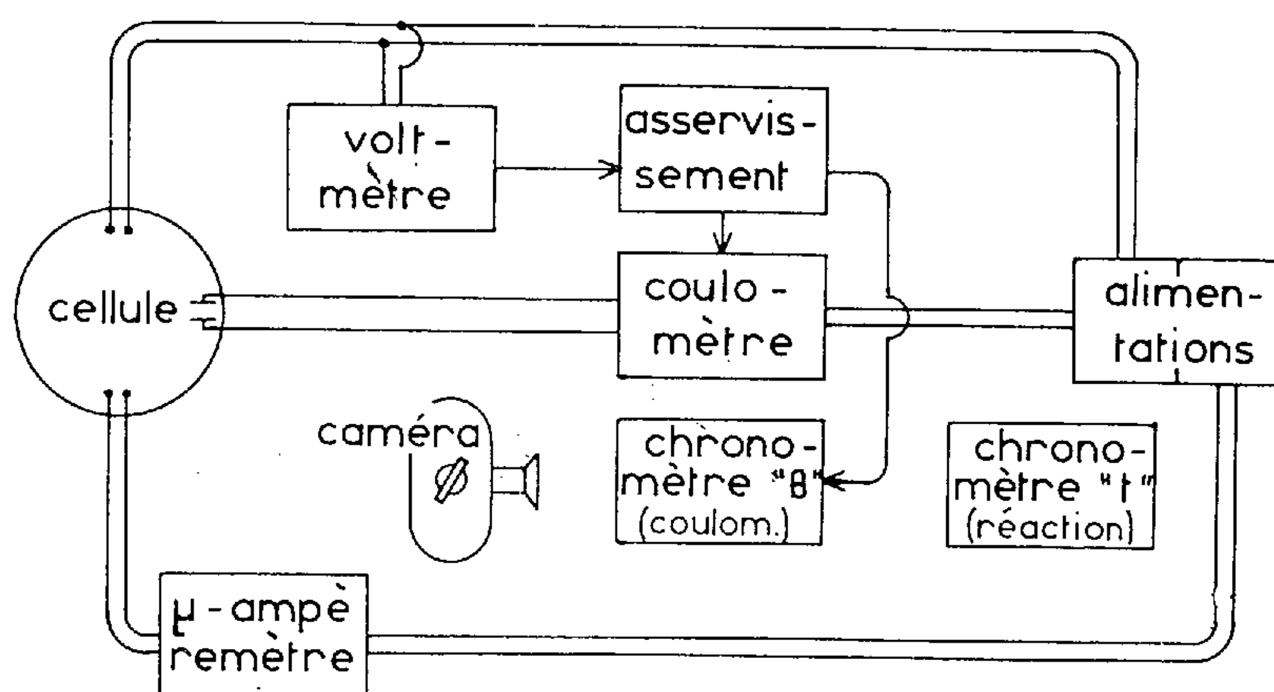


Schéma de principe

Les appareils susceptibles de telles mesures ont pour principale fonction de maintenir constante C_x. On a proposé de les nommer « concentrostats » (1).

Leur autre fonction, la mesure précise des apports de X, permet d'obtenir des constantes de « pseudo-ordre » par rapport à X. Avec ces appareils, l'étude de réactions beaucoup plus rapides que celles mesurées par les méthodes cinétiques usuelles est possible si X est asservi à des valeurs très faibles. On a $k_2 = k_1/(X)_{\mathrm{Cte}}$ et il faut connaître la valeur absolue de $(X)_{\mathrm{Cte}}$. Lorsque l'organe de détection qui contrôle l'asservissement de $(X)_{\mathrm{Cte}}$ travaille à sa limite de sensibilité, la détermination

précise de microquantités de X exige alors l'emploi de certaines méthodes physiques.

Cette troisième fonction, dite analytique, a été considérée dans la réalisation de l'appareil décrit. Notons qu'il y a intérêt à choisir également de faibles concentrations de l'entité A.

Pour préciser les possibilités de l'appareil original que nous décrivons, nous étudions son fonctionnement dans le cadre d'une étude d'addition du brome sur des oléfines aliphatiques effectuées en méthanol, à 25°.

$$(\mathrm{Ol}) = (\text{oléfine}), \qquad v = k_2(\mathrm{Br_2})(\mathrm{Ol}) = k_1(\mathrm{Ol}), \qquad k_1 = k_2(\mathrm{Br_2})_{\mathrm{Cte}},$$

k_2 est rapportée au brome consommé et dépend de (Br^-). (Br_2) est maintenue constante par production électrolytique dans le milieu (NaBr) = 0,2 N, ce qui évite toute correction de volume; de plus, sa disparition dans la réaction est calculable à partir des coulombs d'électricité nécessaires pour sa production. L'asservissement est lié aux variations caractéristiques des courbes de polarisation Br_2/Br^- sur électrodes de platine polarisées. Par l'intermédiaire d'une balance de Schmidt, un polarovoltmètre [2] contrôle le circuit de coulométrie. Ce dernier fonctionne à intensité constante et l'on suit donc la disparition de l'oléfine par la mesure de la somme θ des temps partiels d'électrolyse $\delta\theta$ au cours du temps t de réaction.

L'expression cinétique est de la forme

$$(\mathrm{Ol}) = \mathrm{A}\,\theta = \mathrm{A}\,\theta_\infty(1 - e^{-k_1 t}); \qquad (\mathrm{Ol})_0 = \mathrm{A}\,\theta_\infty \qquad (\mathrm{A} = \text{Cte calculée}).$$

La réaction s'effectue dans une cellule contenant 100 ml de solution et trois paires d'électrodes placées respectivement dans le circuit polarovoltrique de détection et de régulation, dans le circuit ampérométrique de contrôle et de dosage de (Br_2), enfin dans le circuit de coulométrie asservie. La géométrie de la cellule et l'agitation du milieu sont des données importantes.

a. Détermination de k_1. — Les courants sont stables à 0,1 % près dans une gamme de 1 à 250 mA. On peut changer de courant en cours de cinétique. Les valeurs du temps intégré qui mesurent la consommation progressive en brome et celles de t sont lues sur deux chronomètres électroniques. En filmant ces derniers, on suit des réactions où k_1 est compris entre 4 et 12 mn^{-1}. Les quantités d'oléfines utilisées varient entre 2 μg et 10 mg. La cinétique est suivie, en général, sur 95 % de son déroulement. La précision des mesures est la suivante pour k_1, en mn^{-1} : $k_1 < 1 : \pm 1\ \%$; $k_1 = 2 : \pm 2\ \%$; $k_1 = 6 : \pm 5\ \%$.

b. Concentration en Br_2. — Elle est constante à mieux de 1 % près pour $(Br_2) > 5.10^{-7}$ et à 2 % près pour $(Br_2) = 10^{-7}$ mole.l^{-1}. Par un dosage coulométrique en retour de As_2O_3 ajouté en excès, la détermination absolue de (Br_2) est suivie par ampérométrie. On utilise cette technique entre 10^{-4} et 5.10^{-7} mole.l^{-1} en Br_2. Précision : $\pm 3\ \%$ à 5.10^{7};–

$\pm 2\ \%$ à 10^{-6} et $\pm 1\ \%$ à 3.10^{-6}. Aux concentrations très faibles, le dosage est purement ampérométrique; on a $\pm 3\ \%$ à 7.10^{-7} et $\pm 5\ \%$ à 1.10^{-7} mole.l^{-1}.

c. Domaine des mesures de k_2. — La limite théorique de mesure de l'appareil (*a*, *b*) est de $k_2 = 10^8$ l.mole^{-1}.mn^{-1} à 25°. Pour le diméthyl-2,3 butène-2, nous avons mesuré $2,8.10^7$ l.mole^{-1}.mn^{-1} avec des valeurs variables de (Br_2) (1,7 à 4.10^{-7} mole.l^{-1}) et de k_1 (5-11 mn^{-1}). Précision sur k_2 (l.mole^{-1}.mn^{-1}) : 3.10^5 : $\pm 2\ \%$; 6.10^5 : $\pm 3\ \%$; $1,5.10^6$: $\pm 4\ \%$; 5.10^6 : $\pm 6\ \%$; 3.10^7 : $\pm 10\ \%$.

Le premier appareil, réalisé par J. E. Dubois et W. Walisch [([3]), ([4])] permettait la mesure de constantes k_2 moyennement élevées ($50\text{-}5.10^3$ l.mole^{-1}.mn^{-1} à $\pm 5\ \%$). L'appareil décrit ici justifie les espoirs placés dans la « méthode des concentrations constantes et faibles » et assure un gain de 2.10^3 sur la limite supérieure de k_2 et de l'ordre de $10^3\text{-}10^4$ sur la miniaturisation de la prise d'essai par rapport aux premiers résultats.

Grâce à l'étendue du domaine de mesure du « concentrostat » décrit, la méthode cinétique proposée permet l'étude cinétique précise des réactions électrophiles très rapides des halogènes.

(1) J. E. Dubois, *Colloque Hahnenklee*, 1959; voir *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 143.
(2) J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289.
(3) J. E. Dubois, *Chimie analytique et analyse bromatologique*, Masson, Paris, 1957, p. 135-159.
(4) W. Walisch et J. E. Dubois, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1028.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique,*
1, *rue Grey-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

COUCHES MINCES. — *Rendement photoélectrique des couches minces d'or.* Note (*) de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que le maximum du rendement photoélectrique des couches minces d'aluminium et d'argent était lié à la variation du potentiel de sortie avec l'épaisseur des lames. Nous avons, dans les mêmes conditions ([2]), étudié le comportement photoélectrique des couches minces d'or, au voisinage du seuil.

Pour toutes les longueurs d'onde étudiées, de 302 à 244 mμ, la variation du rendement photoélectrique ρ en fonction de l'épaisseur *d* passe par un maximum très net, comme le montre la figure 1. Ce maximum se

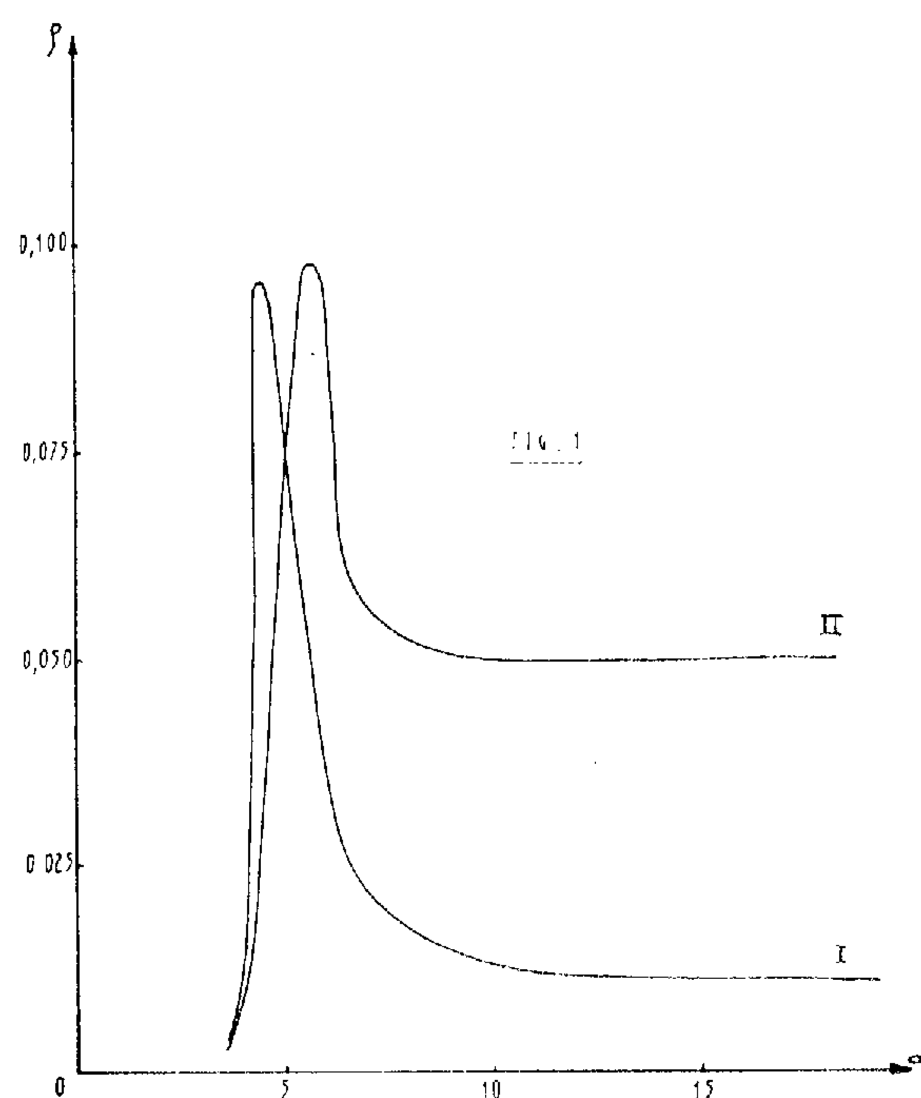


Fig. 1. — Rendement photoélectrique ρ (unités arbitraires) rapporté au flux absorbé (courbe I) et au flux incident (courbe II) en fonction de l'épaisseur des couches (en mμ), pour $\lambda = 265$ mμ.

situe à des épaisseurs différentes suivant qu'on rapporte le rendement photoélectrique au flux absorbé (courbe I) ou au flux incident (courbe II). Pour les faibles épaisseurs, la sensibilité est pratiquement nulle au-dessous de 4 mμ, nous n'avons obtenu pour ces épaisseurs aucun courant mesurable (limite inférieure 10^{-14} A). Pour toutes les longueurs d'onde, le maximum est très aigu et les courbes tendent ensuite vers un palier pour des épaisseurs relativement faibles, de l'ordre de 12 mμ pour lesquelles la couche est encore pratiquement transparente.

Corrélativement, les courbes de sensibilité spectrale nous ont permis, par application des équations de Fowler ([3]), de déterminer le potentiel de sortie pour chaque épaisseur étudiée. La courbe des variations du

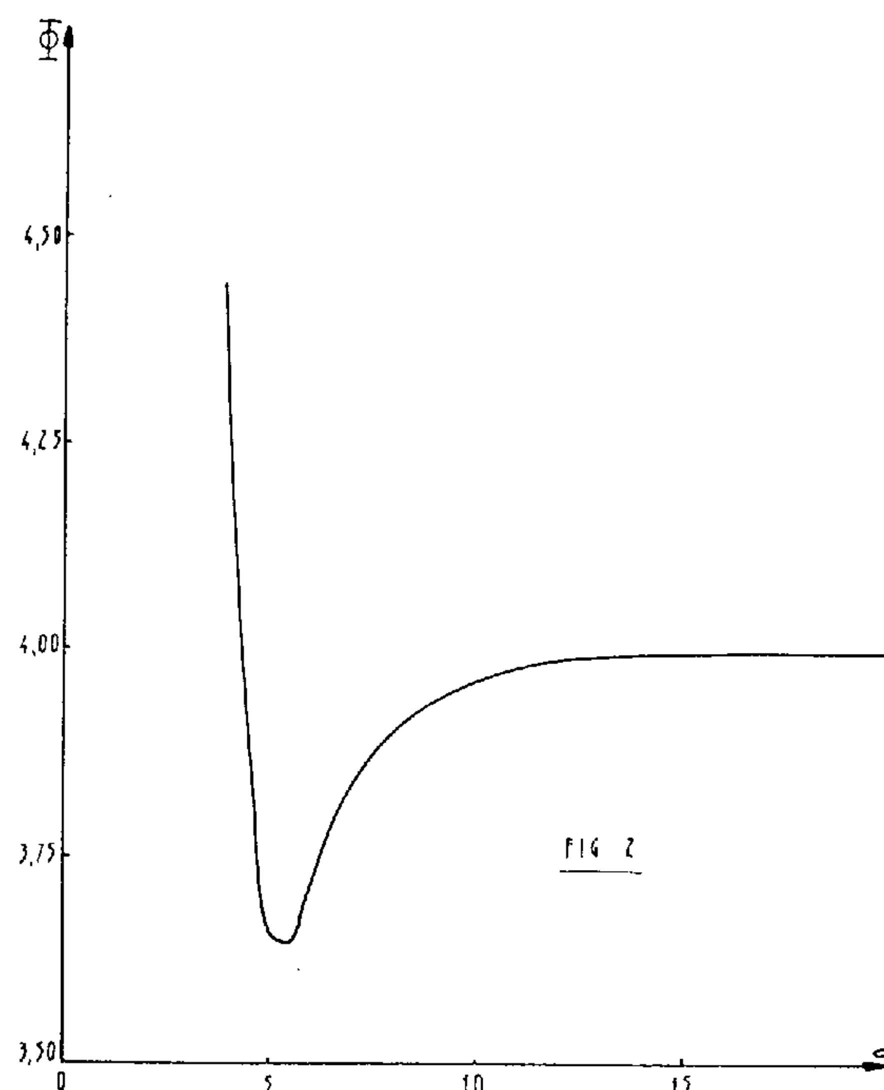


Fig. 2. — Variations du potentiel de sortie Φ (en V) en fonction de l'épaisseur *d* des couches (en mμ).

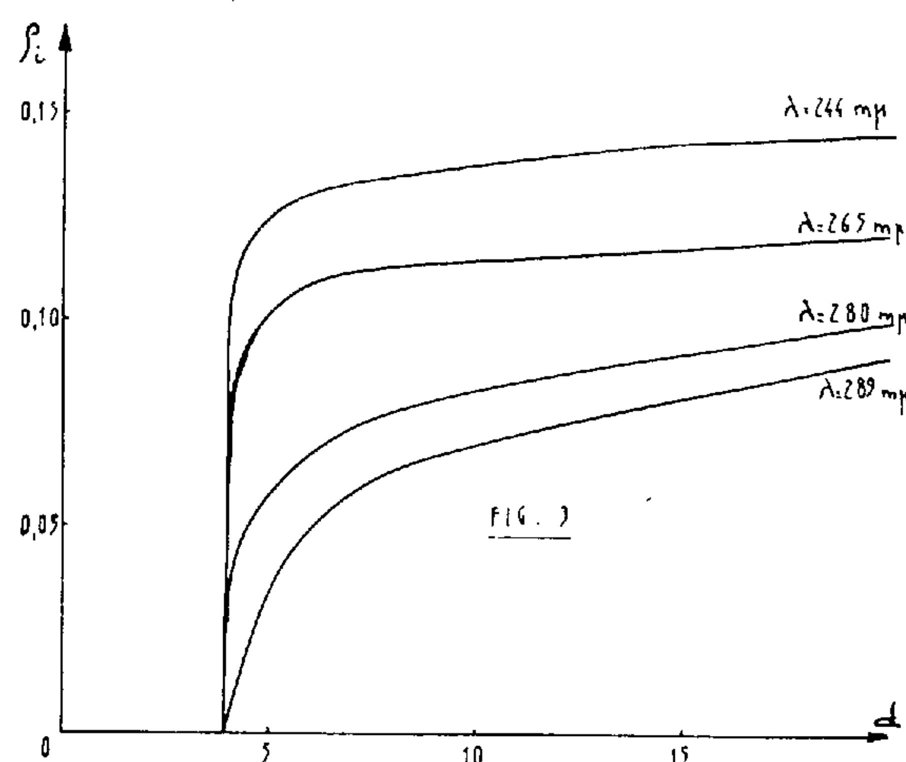


Fig. 3. — Variations du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) rapporté au flux incident en fonction de l'épaisseur *d* des couches (en mμ).

potentiel de sortie (*fig.* 2) présente, comme dans le cas de l'argent et de l'aluminium, un minimum très net au voisinage de l'épaisseur correspondante au maximum du rendement. La variation est très rapide aux

faibles épaisseurs (entre 4 et 5 mμ) et la courbe tend vers un palier pour des épaisseurs de l'ordre de 12 mμ environ.

La correspondance entre ces deux phénomènes nous a conduit à tracer comme pour l'aluminium et l'argent, les variations du rendement intrinsèque. Rappelons que nous avons défini le rendement intrinsèque comme le rapport $\rho/f(\delta)$, où $f(\delta)$ est la fonction de Fowler (3), rapport qui élimine l'influence des variations du potentiel de sortie sur le rendement photoélectrique.

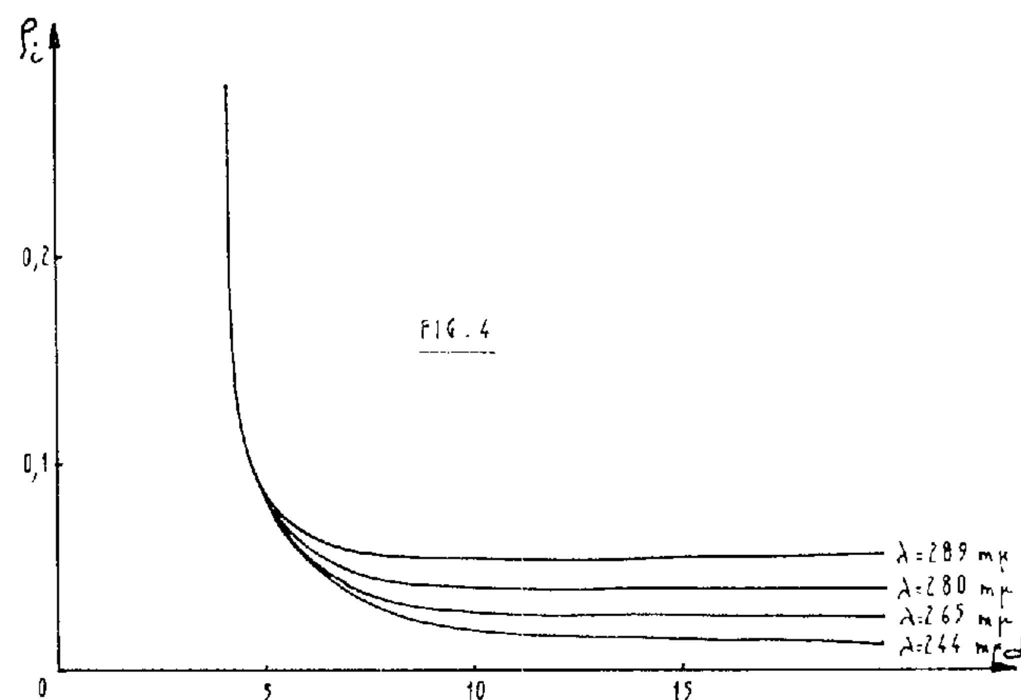


Fig. 4. — Variations du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) rapporté au flux absorbé en fonction de l'épaisseur d des couches (en mμ).

Nous avons obtenu deux types de courbes représentées sur les figures 3 et 4 suivant qu'on rapporte le rendement au flux incident ou absorbé. Dans le premier cas, les courbes obtenues sont croissantes et tendent vers un palier pour des épaisseurs relativement faibles : les interprétations proposées pour l'aluminium et l'argent restent valables. Au contraire, le rendement intrinsèque rapporté au flux absorbé est décroissant et tend vers une limite inférieure lorsque l'épaisseur croît. Signalons que les courbes correspondantes pour l'aluminium et l'argent ne se distinguaient pas.

Cette différence de comportement entre l'aluminium et l'argent d'une part, l'or d'autre part, pourrait tenir à la diffusion des photoélectrons dans le métal lui-même. Dans cette hypothèse, la profondeur d'émission des photoélectrons ne dépasserait pas une quinzaine de millimicrons.

Nous nous proposons de développer prochainement ce dernier point.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) R. GARRON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4278.

(2) R. GARRON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 243.

(3) FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par les radiotraceurs de l'hérédité de structure entre les phases β et α du cobalt.* Note (*) de MM. **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La comparaison du réseau de joints de grains de la phase β, cubique à faces centrées, du cobalt, révélé par la diffusion intergranulaire de ^{59}Fe et du réseau de joints de la phase α, hexagonale compacte, après le recuit, sur un même échantillon, fournit une preuve directe de l'hérédité de structure entre les joints β et α au cours de la transformation β → α.

Le caractère martensitique de la transformation allotropique du cobalt (α hexagonal compact ⇄ β cubique à faces centrées) a été démontré par l'analyse thermique (1) et confirmé par les rayons X [(2), (3), (4)], puis par l'observation du microrelief des échantillons ayant subi un cycle α → β → α [(5), (6), (7)], ainsi que l'observation directe de la transformation elle-même par microscopie optique ou électronique [(6), (8), (9)].

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour l'évolution de cette transformation. L'hypothèse avancée par Seeger (10), basée sur le développement de défauts d'empilement à partir de la décomposition de dislocations ancrées, semble, bien qu'encore discutée [(9), (11)], la plus appropriée pour l'interprétation des phénomènes observés [(3), (4), (7)].

L'utilisation de l'autoradiographie comme moyen d'observation à chaud nous a permis d'étudier directement les phénomènes structuraux liés à la transformation β → α du cobalt.

Le métal utilisé est un cobalt très pur (99,97 %) obtenu sous forme d'échantillons frittés que nous avons densifiés par une série de laminages et de recuits à haute température (1350°C). Sur l'une des faces des échantillons polis, on dépose par voie électrolytique une mince couche de (^{59}Fe) radioactif. Les recuits de diffusion sont effectués sous vide en ampoule de silice pendant un temps suffisant pour que l'élément radioactif diffuse dans le volume et les joints de grains du métal. Nous avons mesuré, par une méthode exposée antérieurement (12), les coefficients de diffusion du fer. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des abrasions répétées des échantillons pour explorer successivement les domaines intéressés par la diffusion en volume puis par la diffusion intergranulaire, pour des températures où celle-ci est suffisamment importante (750 à 1050°C). Après la dernière abrasion, une autoradiographie par contact de l'échantillon montre l'ancien réseau de joints de grains (*fig.* 1 et 3) de la structure β (cubique à faces centrées) stable à la température du recuit de diffusion.

Des micrographies des mêmes échantillons montrent (*fig.* 2 et 4) la structure α (hexagonale compacte) stable à la température ordinaire. Étant donné que les recuits ont été effectués pendant un temps assez long (supérieur à 48 h) à des températures suffisamment élevées, les échan-

tillons sont transformés *totalement* en phase α au refroidissement [5]. La comparaison de ces micrographies et de l'autoradiographie pour un

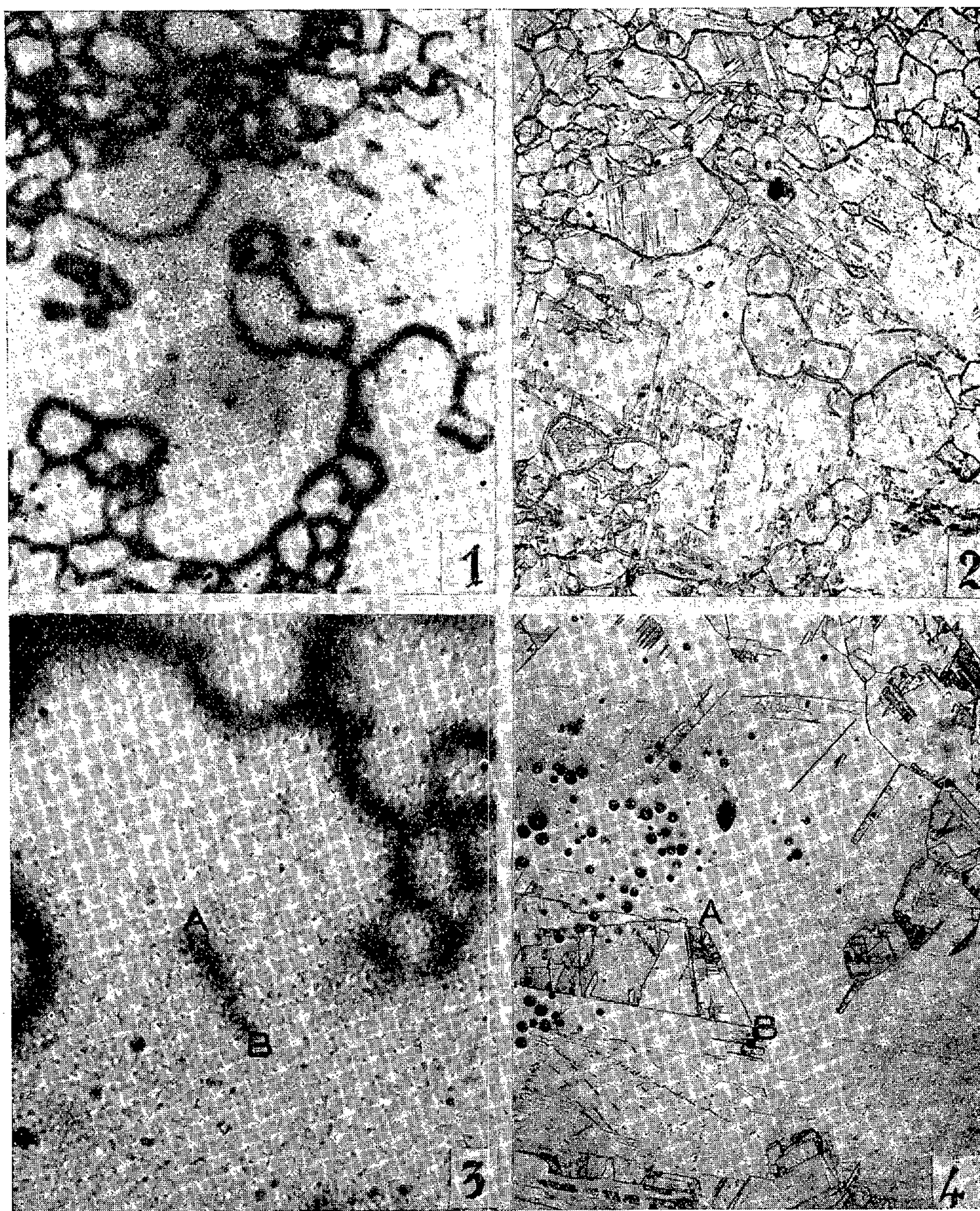


Fig. 1. — Autoradiographie d'un échantillon de cobalt après un recuit de 8 jours à 990°C et une abrasion de 58 μ. Réseau de joints de grains de la phase β (G × 12).

Fig. 2. — Micrographie de l'échantillon de la figure 1 (polissage électrolytique, attaque $FeCl_3$ + HCl) (G × 12).

Fig. 3. — Autoradiographie d'un échantillon de cobalt après un recuit de 25 h à 1050°C et une abrasion de 70 μ. Noter la partie AB du joint révélée par le traceur (G × 75).

Fig. 4. — Micrographie de la même plage que la figure 3. Le joint AB n'est pas rectiligne. (Les piqûres observées sont des pores qui subsistent du fritté initial, agrandis par le polissage électrolytique.) (G × 75).

même échantillon montre la parenté de structure étroite existant entre un cristal β et un ensemble de cristaux α auxquels il a donné naissance (*fig.* 1 et 2). Il est intéressant de noter (*fig.* 2) qu'un seul cristal β donne naissance à un grand nombre de cristaux α. On sait en effet [5] que l'apparition d'un grand nombre de cristaux hexagonaux est liée à l'établissement au sein du métal de contraintes locales provoquées par trempe ou par écrouissage hétérogène. Or, ces deux conditions sont satisfaites puisque les échantillons sont polis mécaniquement avant recuit et trempés en fin de traitement.

On constate sur les figures 3 et 4 que la diffusion intergranulaire en phase β est fortement fonction de la désorientation entre les cristaux adjacents : la position de joint AB est révélée par autoradiographie alors que le reste du joint, qui est beaucoup plus rectiligne, donc de moindre énergie, n'est pas mis en évidence. Signalons d'ailleurs qu'un examen plus précis de ce phénomène, basé sur l'orientation des cristaux grâce aux traces des plans {111} où se sont formées les plaquettes de phase α, permettrait d'exprimer de façon plus quantitative l'influence de la désorientation entre les grains contigus sur la diffusion dans leur limite de grain.

En conclusion, l'utilisation des radiotraceurs nous a permis d'observer directement l'hérédité de structure $\beta \rightarrow \alpha$ qui découle du caractère martensitique de la transformation allotropique du cobalt. Ceci confirme l'intérêt des radiotraceurs pour l'étude des propriétés des métaux à haute température, comme l'avait déjà prouvé l'étude de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du fer [13].

(*) Séance du 16 juillet 1962.

[1] A. R. Troiano et J. L. Tokich, *Trans. A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 728.
[2] A. Launers et R. Breckpot, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 63, 1954, p. 217.
[3] H. Bibring et F. Sebilleau, *The mecanism of phase transformation*, Inst. of Met., London, 1955, p. 209.
[4] C. R. Houska, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 81.
[5] H. Bibring, F. Sebilleau et Mme Bückle, *J. Inst. Met.*, 87, 1958-1959, p. 71.
[6] H. Bibring, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 684.
[7] P. Gaunt et J. W. Christian, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 529.
[8] H. Bibring et F. Sebilleau, *Rev. Métall.*, 56, 1959, p. 279.
[9] E. Votava, *J. Inst. Met.*, 90, 1961-1962, p. 133.
[10] A. Seeger, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 247.
[11] W. Bollmann, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 972.
[12] P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
[13] P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. Scient. Rev. Métall.* (sous presse).

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Sur la porosité des supports utilisés en chromatographie de partage gaz-liquide.* Note de MM. **Jacques Robin** et **Gérard Blandenet**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'analyse des hydrocarbures par la technique de chromatographie de partage gaz-liquide ne présente pas de difficulté majeure aux températures de travail courantes. Par contre, celle de composés polaires, tels que des alcools et des amines, peut être très difficile si la phase stationnaire utilisée est adsorbée sur un solide quelconque. Quand ce dernier n'est pas inerte, il y aurait interaction entre les composés polaires solutés et le support solide, responsable de la traînée des pics chromatographiques et préjudiciable à l'analyse quantitative. Dans certains cas, la séparation des composés à analyser est même rendue impossible.

Nous nous sommes efforcé, par l'examen des supports commerciaux, d'étudier quels facteurs régissent ce phénomène.

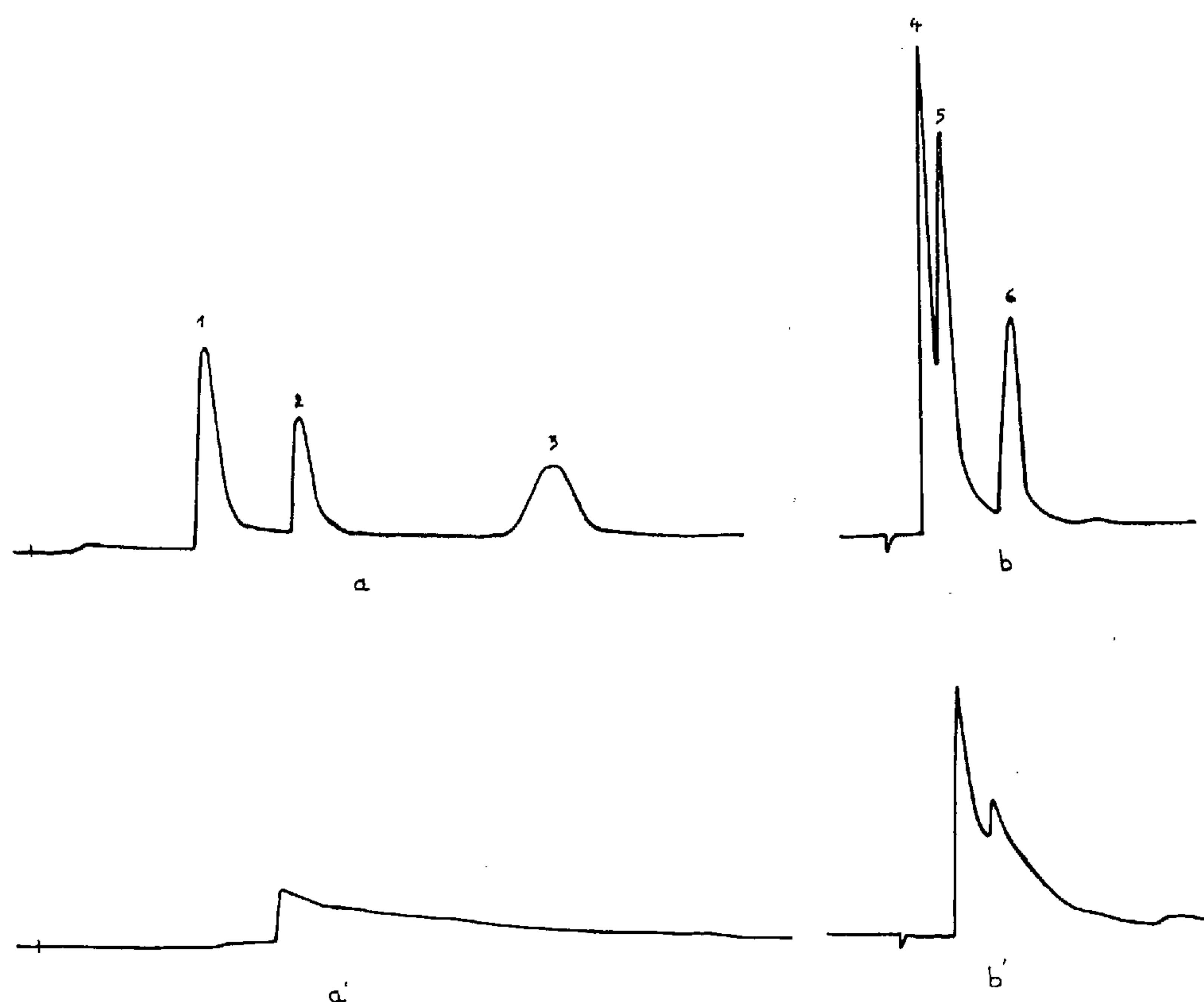
Les surfaces spécifiques ont été mesurées à l'aide d'un appareil selon Brunauer, Emmett et Teller (1) à adsorption de krypton à — 195°C. Elles sont toutes du même ordre de grandeur (1 à 4 m^2/g) et ne semblent pas constituer une caractéristique décisive, ce qui confirme les résultats de Ettre (2).

Nous avons aussi procédé à des déterminations de volume poreux en fonction du rayon des pores, grâce à un porosimètre à mercure de fabrication S. N. Marep, opérant entre 2 et 500 kg/cm^2, ce qui correspond à un domaine de 0,014 à 3,5 μ. Ces déterminations de répartition de pores avaient déjà été tentées par Baker, Lee et Wall (3), mais seulement sur des échantillons peu nombreux et sans que les auteurs en tirent de conclusion quant à la séparation des composés polaires. Nos mesures sont en bon accord avec les leurs. Les échantillons examinés se classent en deux catégories, l'une ayant un maximum de répartition de pores vers 0,6 μ de rayon (type I), l'autre au-dessus de 3,5 μ de rayon (type II). Nous avons réussi, de plus, en chauffant à 1350°C un échantillon tel que de la brique C 22 (répartition de pores du type I), à obtenir une répartition de pores du type II, sans modification prévisible de la composition chimique.

Nous avons étudié enfin le comportement de tous nos échantillons réduits en grains de 0,250-0,315 mm, au cours d'essais de séparation chromatographique d'alcools (méthanol, éthanol, propanol) et d'amines (diéthylamine, butylamine *n*, triéthylamine). La phase stationnaire choisie était le squalane, inerte vis-à-vis des composés polaires ainsi que des supports. Nous avons opéré avec des colonnes de 4 mm de diamètre intérieur et de 1 m de longueur, contenant une quantité constante de phase stationnaire (0,890 g) correspondant à un taux d'imprégnation de 20 % en poids par rapport à la Celite 545. Le chromatographe utilisé était le modèle UC 61

de la Société D. A. M. Nous avons travaillé avec de l'hydrogène comme gaz porteur, au débit de 3 l/h et à 62°C.

Nous avons obtenu une bonne séparation chromatographique avec les supports du type II (Celite 545, Chromosorb W, Gas Chrom), alors qu'elle était mauvaise, voire inexistante avec les supports du type I (Brique C 22, Chromosorb P, Sterchamol, GC super support). Toutefois, la brique C 22 après chauffage à 1350° se comporte comme un bon support vis-à-vis des produits polaires comme l'indiquent les chromatogrammes de la figure 1.



ab, C 22 chauffée 1350°C;
a' b', C 22 non chauffée;
aa', Mélange d'amines : diéthylamine (1), butylamine (2), triéthylamine (3);
bb', Mélange d'alcools : méthanol (4), éthanol (5), propanol (6).

De même, la Celite 545 se trouve améliorée par un semblable traitement thermique. Cependant, l'efficacité des colonnes (déterminée avec de l'hexane) est amoindrie.

Par ailleurs, une brique LI 23, de la Société des Électrodes et Réfractaires « Savoie » qui possède aussi une répartition de pores du type II a fourni une bonne séparation des alcools et des amines. Sa composition chimique : SiO_2, env. 45 %; Al_2O_3, env. 37 %; CaO, env. 15 % est pourtant très différente de celle des supports cités plus haut, qui contiennent généra-

lement : SiO_2, env. 90 % Al_2O_3, 3,5 à 5 %; Fe_2O_3, env. 1,5 %. Oxydes alcalins et alcalino-terreux : 3 à 5 %, exception faite du Sterchamol, pour lequel : SiO_2 est voisin de 82 %, avec Al_2O_3, 8 % et Fe_2O_3, 5 %.

Il semble donc qu'en vue de l'analyse des composés polaires, il faille avoir recours à des supports de répartition de pores adaptée sans que leur composition chimique joue un rôle prépondérant. Dans le cas où les rayons de pores sont trop faibles, il paraît possible d'améliorer le support par un traitement thermique, ce dernier ayant cependant l'inconvénient d'en diminuer l'efficacité.

Cette observation complète la conclusion de Mme Kubinova (4) qui recommande pour l'analyse des produits polaires l'emploi de supports de faible volume poreux. Notons toutefois que la technique expérimentale utilisée par ce chercheur ne permettait que la détermination des volumes poreux totaux correspondant à des pores de rayons inférieurs à 800 Å, domaine de mesure ne comprenant pas le maximum de porosité des échantillons.

Nous poursuivons l'étude de ce phénomène.

(1) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(2) L. S. ETTRE, *J. Chromatography*, 4, 1960, p. 166.
(3) W. J. BAKER, E. H. LEE et R. F. WALL, *Gas Chromatography*, Second Symposium, June 1959 (Academic Press, 1961), p. 21.
(4) Mme M. KUBINOVA, *Chem. Listy*, 53, 1959, p. 850.

(*Institut National des Sciences Appliquées,*
Service de Chimie industrielle,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Premiers essais de chromatographie sur couches minces de résines échangeuses d'ions.* Note (*) de MM. **Jean-Albin Berger**, **Gaston Meyniel** et Mme **Jacqueline Petit**, transmise par M. René Fabre.

Description d'une méthode d'analyse chromatographique, fondée sur l'utilisation de couches minces de résines échangeuses d'ions. Application aux halogènes et aux colorants dérivés de la tétrachlorofluorescéine.

A la suite des premiers travaux d'Ismaïlov et Shraiber [1] et de Meinhard et Hall [2], l'utilisation, à la place des colonnes, de couches adsorbantes minces, étalées sur des plaques de verre, a permis à E. Stahl [3] de proposer une technique micro-analytique du plus grand intérêt.

Comparativement à la chromatographie de partage sur papier, les avantages de cette méthode résident dans sa rapidité d'exécution et dans les possibilités qu'elle offre à l'analyste par la diversité des supports, des solvants et des révélateurs. De plus, on obtient en général, une séparation plus fine et une sensibilité plus grande. Mais ce qui est essentiel, c'est de pouvoir transposer directement les données qu'elle fournit, avec le même solvant et le même support, de l'échelle analytique à l'échelle préparative.

Les chromatographies de partage et d'adsorption ont pu ainsi connaître un essor particulier, grâce à l'extension des procédés sur colonnes aux techniques sur papier ou sur couches minces.

Par contre, la chromatographie sur échangeurs d'ions n'a pas, jusqu'à ce jour, connu le même développement. Dans ce type de chromatographie, les substances sont séparées grâce à des mécanismes complexes où interviennent non seulement l'adsorption et le partage, mais surtout des différences entre les charges électriques des ions et des molécules. L'utilisation de papiers échangeurs, malgré son intérêt indéniable, ne permet pas de passer directement du stade analytique au stade préparatif. C'est pour cette raison, que nous avons orienté nos recherches vers l'emploi de couches minces de résines échangeuses d'ions et ce sont les premiers résultats expérimentaux à l'aide de ces supports, que nous rapportons dans cette Note.

1. *Technique.* — Les résines utilisées sont du type Dowex 1 (échangeurs d'anions) et Dowex 50 (échangeurs de cations), de qualité analytique. De nombreux essais préliminaires nous ont conduits à employer, pour la préparation des couches minces, un mélange, à parties égales, de poudre de cellulose Merck (MN 300 G), contenant 5 % de plâtre, et de résine analytique (200-400 meshs). La mise en suspension dans une phase aqueuse et l'étalement sur les plaques de verre sont réalisés selon la méthode classique, décrite par E. Stahl. Le développement du chromatogramme et la révélation des taches, sans présenter de difficultés majeures, ont

nécessité quelques mises au point techniques, qui seront publiées dans un autre recueil.

2. *Séparation d'ions minéraux : halogènes.* — La révélation chimique malaisée de faibles quantités d'halogènes nous a conduits à utiliser leurs isotopes radioactifs. Ils permettent à la fois de restreindre l'importance de la prise d'essai et d'appliquer des techniques de détection beaucoup plus sensibles, grâce aux rayonnements qu'ils émettent. Un mélange de $^{36}Cl^-$, de $^{82}Br^-$ et de $^{131}I^-$ a pu être ainsi séparé très aisément sur une couche mince de résine Dowex 1 X 10 (200 à 400 « meshs »), préparée sous forme OH^- ou sous forme Cl^-. L'éluant est une solution aqueuse molaire de $NaNO_3$. Dans les mêmes conditions, mais avec des solvants différents, les couches minces d'autres supports se sont avérées incapables de séparer correctement ces trois halogènes.

La position des différents spots est déterminée, dans un premier temps, avec un scintillateur à NaI (Tl). Les mesures sont renouvelées en spectrométrie γ sur les pics photoélectriques de 780 keV de ^{82}Br et de 364 keV de ^{131}I et permettent ainsi de localiser ces éléments. La position de la tache de ^{36}Cl est déduite par différence.

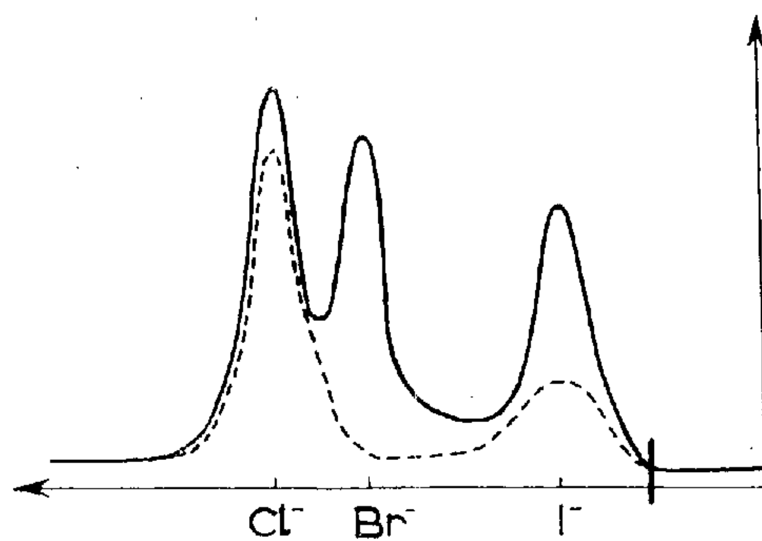


Fig. 1.

C'est ainsi que l'ion $^{36}Cl^-$, faiblement retenu par la résine, est entraîné le plus loin, suivi de très près par $^{82}Br^-$, tandis que $^{131}I^-$, fortement retenu, migre très peu (*fig.* 1, courbe en traits pleins).

Les périodes très différentes de ^{82}Br (36 h), de ^{131}I (8 jours) et de ^{36}Cl ($3,1 . 10^5$ ans) ont permis, en renouvelant les mesures à huit jours d'intervalle, de confirmer l'ordre de leur séparation (*fig.* 1, courbe en pointillés).

Il semble que le mécanisme de séparation puisse être relié, d'une part à l'affinité propre de l'ion pour la résine et, d'autre part, aux rayons des ions, qui sont respectivement de 1,91 Å pour Cl^-, 1,95 Å pour Br^- et 2,16 Å pour I^-.

Il est à noter enfin qu'une séparation identique a pu être réalisée sur des prises d'essai beaucoup plus importantes, en utilisant des colonnes de la même résine Dowex 1 X 10 et le même solvant.

3. *Séparation de substances organiques : Tétrachlorofluorescéine* (*T. C. F.*) *et ses dérivés tétrabromé* (*phloxine*) *et tétraiodé* (*rose Bengale*). — Elle relève souvent d'un mécanisme plus complexe, dans lequel n'interviennent que secondairement les effets d'échange d'ions proprement dits; par contre, les effets d'adsorption (attraction polaire et de Van der Waals) et les effets de tamis (diffusion à travers les mailles de la résine) conduisent à une véritable double chromatographie.

Par analogie avec les phénomènes observés pour les halogénures, l'attraction polaire d'une résine échangeuse d'anions, du type Dowex 1, semble plus intense pour le rose Bengale que pour la phloxine ou la T. C. F. De plus, l'effet de tamis paraît également se manifester dans le même ordre. C'est ainsi que nous avons pu séparer un mélange de ces trois

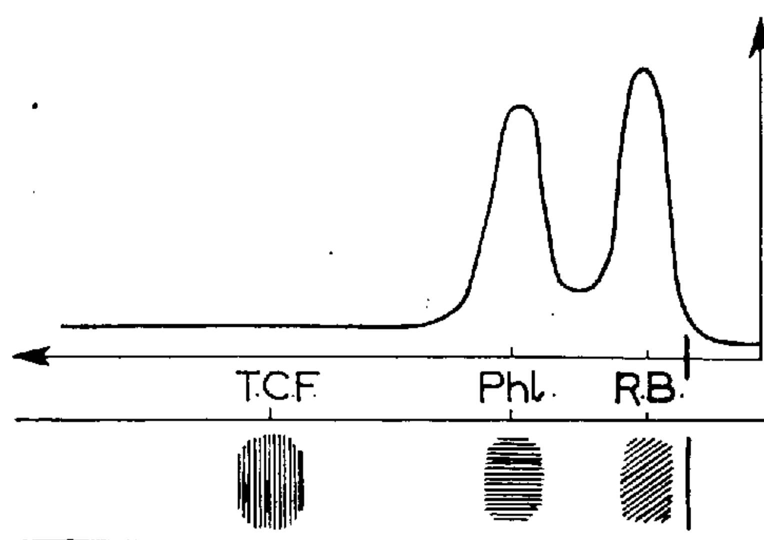


Fig. 2.

colorants sur une couche mince de résine Dowex 1 X 2, en utilisant le solvant d'élution suivant : acide acétique, 20 ml; méthanol, 20 ml; acétone, 5 ml. Le rose Bengale, fortement adsorbé, migre très peu, alors que la phloxine est entraînée nettement plus loin et la T. C. F. encore davantage (*fig.* 2).

Sur des produits impurs, nous avons pu séparer également des dérivés intermédiaires, résultant d'une halogénation partielle : les produits tribromés ou triodés sont moins fortement retenus que les homologues tétrahalogénés.

Le marquage de la phloxine par ^{82}Br et du rose Bengale par ^{131}I a permis de confirmer entièrement ces résultats, par la détection de la radioactivité au niveau des spots colorés correspondants.

Ces résultats montrent tout l'intérêt de la chromatographie en couches minces de résines échangeuses d'ions dans le contrôle de la synthèse ou du marquage de ces colorants.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) N. A. Ismaïlov et M. S. Shraiber, *Farmatsija*, 3, 1938, p. 1.
(2) J. E. Meinhard et N. F. Hall, *Anal. Chem*, 21, 1949, p. 185.
(3) E. Stahl, *Chem. Z.*, 82, 1958, p. 232-329.

(*Laboratoires de Chimie pharmaceutique et Toxicologie et de Physique médicale, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la cristallisation des coprécipités amorphes à base de sesquioxydes de fer et de chrome.* Note (*) de MM. **Jacques Livage** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs auteurs [(1) à (5)] ont déjà montré que la température de cristallisation d'un coprécipité d'oxydes amorphes est beaucoup plus élevée que celle de chacun des oxydes qui le composent. Cependant le mécanisme de ce phénomène ayant été assez peu étudié, nous avons entrepris des essais systématiques afin de dégager un ensemble de données précises susceptibles de conduire à une interprétation du phénomène.

Les coprécités d'oxydes ont été obtenus par la méthode décrite par Stöcker et Collongues (6). On mélange des solutions molaires de chlorures métalliques qu'on verse ensuite dans un excès d'ammoniaque. Il se forme un précipité qu'on lave par centrifugation jusqu'à disparition des ions chlorure et ammonium. On sèche ensuite ce précipité sous vide pendant deux jours en présence de P_2O_5.

La cristallisation de ces coprécipités a été suivie par analyse thermique différentielle, effectuée sur 100 mg de poudre avec une vitesse de chauffe linéaire de 600° C/h et un étalon d'alumine. On observe alors la formation de deux pics : un premier pic endothermique assez large correspondant au départ de l'eau contenue dans les hydroxydes, puis un second pic fortement exothermique correspondant à la cristallisation des oxydes. L'analyse aux rayons X a permis, d'une part de vérifier l'état amorphe des coprécipités, d'autre part d'étudier les phases cristallisées obtenues par chauffage.

Nous avons réalisé des coprécipités à base de sesquioxydes de fer ou de chrome, auxquels nous avons ajouté des oxydes de métaux trivalents (Fe, Cr, Yb, Y, Nd, Ce, La, Bi) ou tétravalents (Zr, Th). On sait que ces différents systèmes peuvent donner naissance, après cristallisation, soit à des solutions solides, soit à des composés définis. Les résultats obtenus sont cependant comparables.

L'ensemble de nos expériences, que nous allons décrire dans le cas des coprécipités à base de Fe_2O_3, nous a montré que la température de cristallisation dépend essentiellement de deux facteurs.

a. Nature de l'oxyde ajouté. — Pour une composition donnée, la température de cristallisation varie avec l'oxyde ajouté. C'est ce que montre la figure 1, qui nous permet d'autre part de remarquer que cette température est d'autant plus élevée que la différence $|R_M - R_{Fe}|$ entre les rayons de l'ion métallique ajouté (R_M) et de l'ion ferrique (R_{Fe}) est plus grande.

b. Composition du coprécipité. — La figure 2, relative à un coprécipité de Fe_2O_3 et de Cr_2O_3, montre que la température de cristallisation varie

régulièrement avec la composition et passe par une valeur maximale pour une composition donnée.

Ce maximum est défini par ses deux cordonnées : la température et

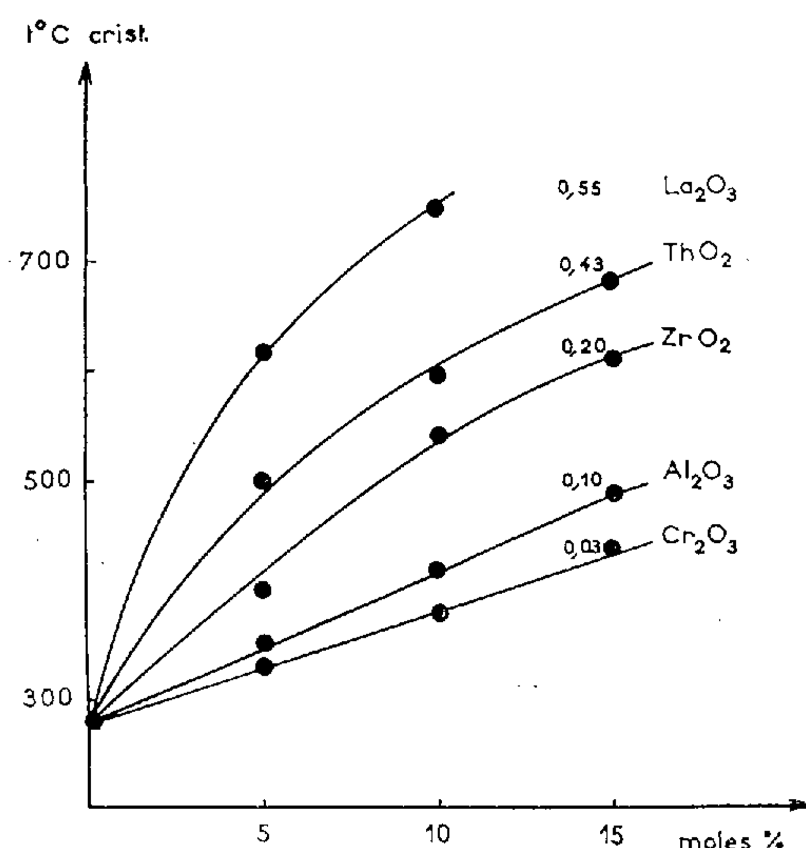


Fig. 1.

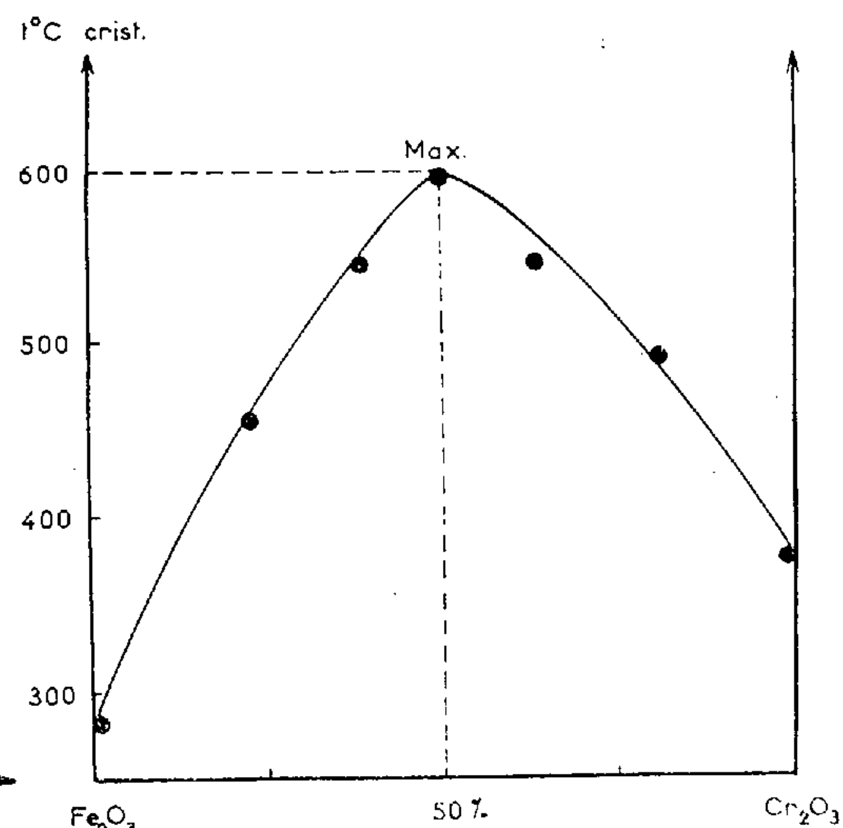


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la température de cristallisation des coprécipités à base d'oxyde de fer en fonction de la teneur en oxyde étranger. Les valeurs portées le long des courbes correspondent à $|R_M - R_{Fe}|$.

Fig. 2. — Variation de la température de cristallisation d'un coprécipité d'oxydes de fer et de chrome en fonction de la composition.

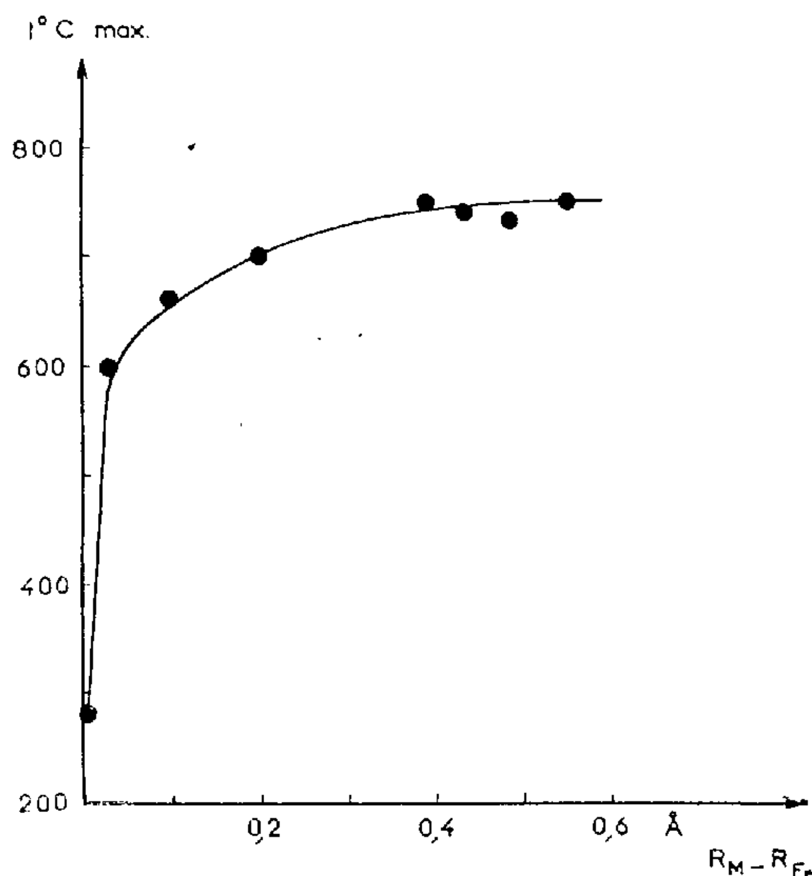


Fig. 3.

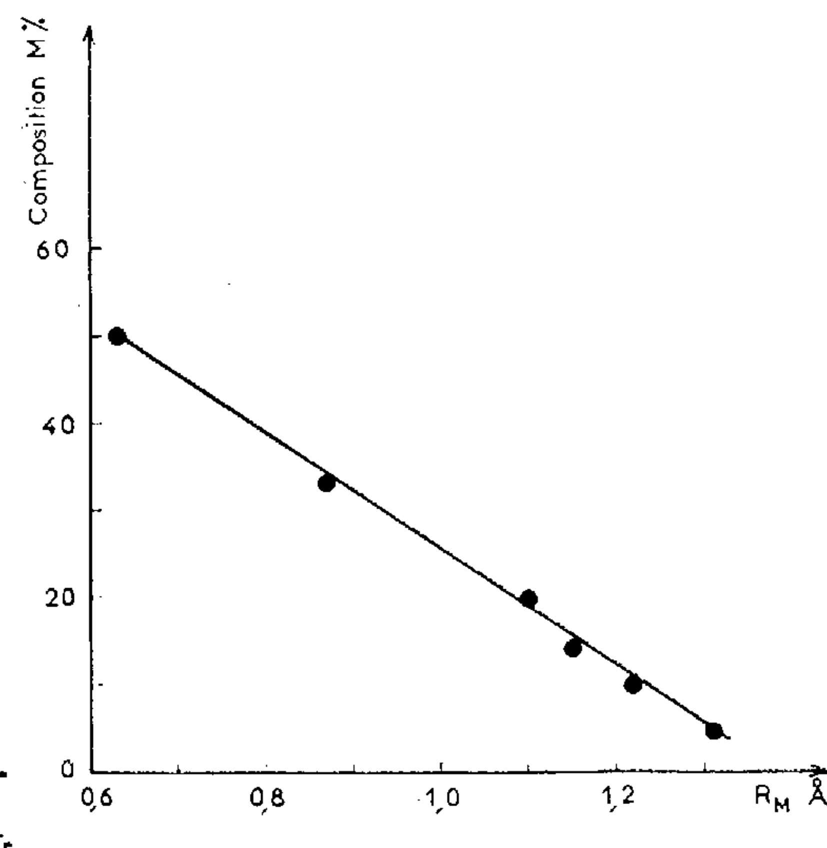


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la température maximale de cristallisation des coprécipités à base d'oxyde de fer en fonction de la valeur absolue de $|R_M - R_{Fe}|$.

Fig. 4. — Variation de la quantité d'oxyde à ajouter à Fe_2O_3 pour obtenir le retard maximal, en fonction du rayon ionique de cet oxyde.

la composition. Ces deux coordonnées varient avec l'oxyde ajouté et nous avons relié cette variation aux dimensions des ions métalliques en présence.

La température maximale de cristallisation s'élève lorsque la différence des rayons ioniques $|R_M - R_{Fe}|$ augmente en valeur absolue, et comme le montre la figure 3, elle atteint un palier lorsque $|R_M - R_{Fe}|$ est supérieur à 0,3 Å.

D'autre part, la quantité d'oxyde étranger nécessaire pour obtenir le retard maximal à la cristallisation décroît quand le volume de l'ion coprécipité croît (*fig.* 4). Les mêmes expériences réalisées sur des coprécipités à base d'oxyde de chrome nous ont donné des résultats analogues.

L'ensemble de nos résultats fait donc apparaître une corrélation étroite entre la température de cristallisation d'un coprécipité amorphe et les dimensions respectives des ions métalliques en présence; l'élévation de la température de cristallisation étant d'autant plus forte que l'ion ajouté est plus volumineux.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) G. MONTEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 716.

(2) S. F. BHATTACHARYYA, U. S. RAMACHANDRA et J. C. GHOSH, *Advances in catalysis*, 9, 1957, p. 114.

(3) M. S. K. BHATTACHARYYA et M[lle] S. KAMESWARI, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 823.

(4) J. LEFÈVRE, R. COLLONGUES et F. LEPRINCE-RINGUET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1334.

(5) J. E. GERMAIN et L. PONSOLLE, *Bull. Soc. Chim.*, 8-9, 1961, p. 1572.

(6) J. STÖCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 431.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E. N. S. C. P.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des différents hydrates de l'aluminate tétracalcique hexagonal* 4CaO, Al_2O_3, n-H_2O. Note (*) de MM. **François Lavanant** et **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons établi l'existence d'hydrates stœchiométriquement définis pour les niveaux d'hydratation, en 13, 12 et 11 H_2O. Les domaines d'existence de ces différentes phases ont pu être précisés en construisant les courbes d'équilibre de ces systèmes.

Nous nous proposons d'apporter quelques résultats nouveaux susceptibles d'améliorer la connaissance des aluminates de calcium hydratés hexagonaux intervenant dans la prise des ciments. Ces résultats ont été obtenus par thermogravimétrie et analyse radiocristallographique. Une thermobalance à hélice de quartz à enregistrement graphique système Barret [1] a été maintenue à température constante y compris la robinetterie d'alimentation, les rodages de raccordement et les dispositifs de mesure de pression de telle façon que la vapeur d'eau ne puisse se condenser en aucun point jusqu'à une pression de 600 mm de mercure.

Les échantillons destinés à l'analyse radiocristallographique peuvent être prélevés dans la balance et analysés sans être mis au contact de l'atmosphère. Nous donnerons une description précise de ces montages et de nos méthodes de mesure dans une publication plus détaillée.

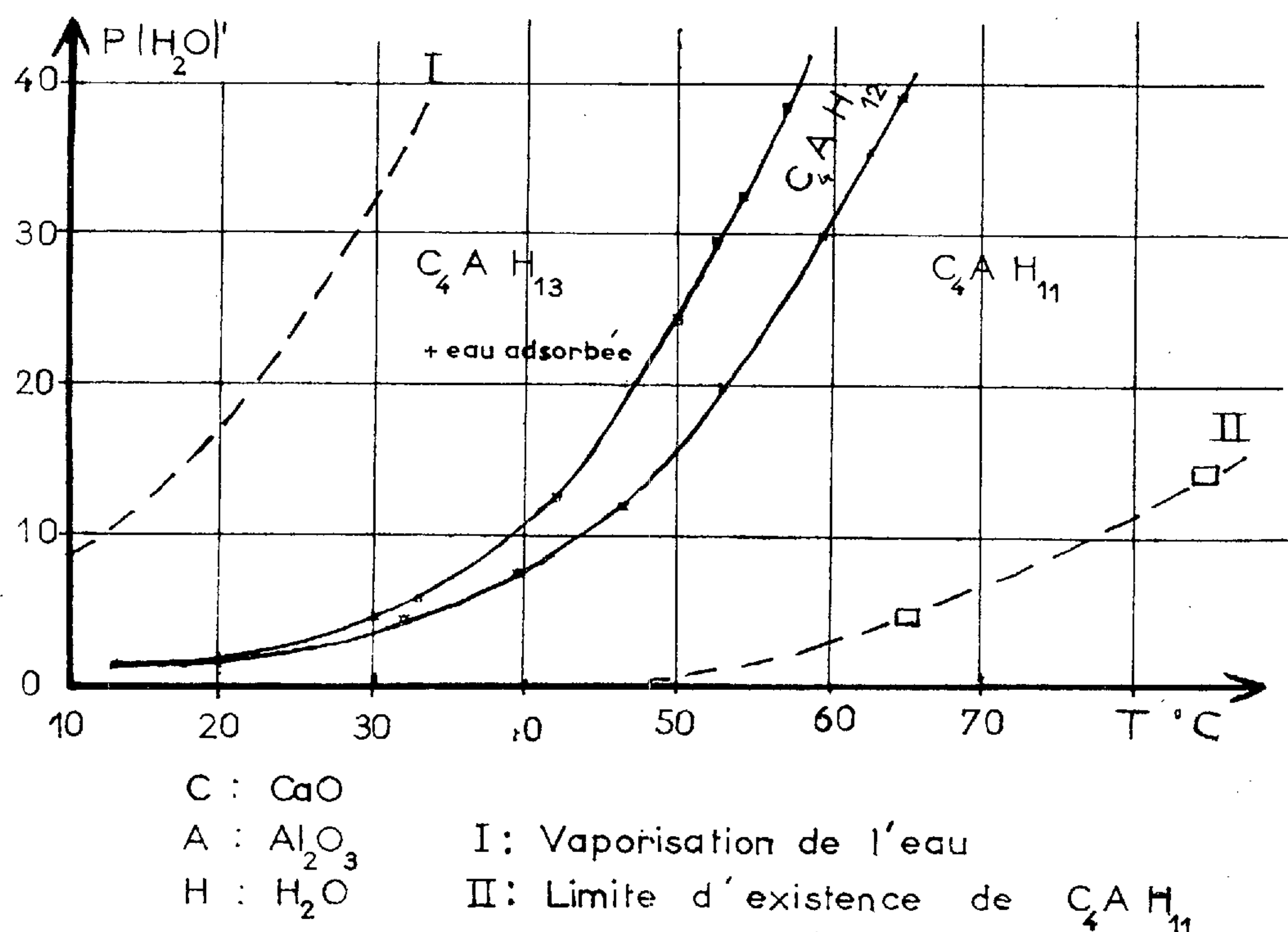
Les analyses thermogravimétriques en montée linéaire de température très lente (0,5°C/h) ont été faites dans cet appareillage vide de tout gaz sauf de la vapeur d'eau maintenue à une pression constante, ce qui constitue une très nette amélioration sur les méthodes classiques de thermogravimétrie. De plus, nous avons, pour l'étude des équilibres entre deux hydrates voisins, réalisé une transposition de la méthode mise au point avec A. Cointot [2], en montée linéaire très lente de température et en réglant la pression de vapeur d'eau de façon à ramener l'échantillon à une masse approximativement constante pendant toute la durée de la montée de température.

Dans une Note précédente [3], nous avions interprété la forme des isothermes d'hydratation de l'aluminate tétracalcique hexagonal 4CaO, Al_2O_3, 13 H_2O en lui attribuant une structure feuilletée en accord avec les travaux de F. G. Buttler [4] et en rapprochant ces courbes d'isothermes d'adsorption de l'eau.

Or, en utilisant des échantillons mieux cristallisés, nous avons été frappés par la permanence de paliers à 11 et à 13 H_2O raccordés, du moins pour les isothermes ne dépassant pas 40°C par une partie de courbe quasiment parallèle à l'axe des ordonnées. Nous avons donc pensé à l'exis-

tence possible d'hydrates définis, d'autant plus qu'une analyse thermogravimétrique faite par G. Buttler (⁵) en montée linéaire de température, avait permis de déceler des paliers à 13 et 11 H_2O et une zone de faible pente vers 8-7 H_2O.

Nous avons confirmé l'existence de ces paliers mais de plus, en montée très lente de température, nous avons pu mettre en évidence l'existence incontestable d'un palier supplémentaire à 12 H_2O parfaitement reproductible. Si l'on fait alors l'hypothèse qu'il existe des phases distinctes en 13, 12 et 11 H_2O, on est conduit à étudier les équilibres entre ces différentes phases. La méthode ci-dessus indiquée nous a effectivement permis d'établir de telles courbes d'équilibre dans le diagramme P, T entre ces phases (*fig.* 1). Le domaine de stabilité de la phase 4CaO, Al_2O_3, 12 H_2O



est étroit et s'amenuise tellement au-dessous de 30°C et pour P (H_2O) < 5 mm de mercure qu'il n'est pas étonnant que l'analyse thermogravimétrique classique n'ait pas permis de le mettre en évidence. A l'aide de ces courbes, nous avons calculé les enthalpies et entropies de ces transformations et nous les avons comparées aux enthalpies et entropies de vaporisation de H_2O_l :

	ΔH^0_{298} (kcal).	ΔS^0_{298} (cal/°/mole).
$H_2O_l \rightleftharpoons H_2O_{vap}$	10,5	28,39
4CaO, Al_2O_3, 13$H_2O \rightleftharpoons$ 4CaO, Al_2O_3, 12H_2O + H_2O_{vap}	13,7	35,5
4CaO, Al_2O_3, 12$H_2O \rightleftharpoons$ 4CaO, Al_2O_3, 11H_2O + H_2O_{vap}	13,7	34

La réversibilité de ces réactions est satisfaisante bien que des phénomènes d'origine capillaire se manifestent dans la cinétique de ces transformations au voisinage de l'équilibre.

Au-delà de 11 H_2O, la réversibilité de la déshydratation est de moins en moins bonne. Toutefois, d'autres arguments permettent de croire, avant d'atteindre la phase 7-8 H_2O pour laquelle nos résultats d'analyse thermogravimétrique recoupent ceux de Buttler et Taylor ([4]) qu'un hydrate à 9 H_2O peut manifester une certaine stabilité du moins sous forme d'un alcoolate. En effet, nous avons constaté que l'hydrate à 11 H_2O était capable de fixer 8 à 9 moles d'alcool méthylique à 95 % de la pression saturante. En suivant quantitativement dans la thermobalance la cinétique de la fixation de l'alcool sur ce composé, on obtient le composé à existence éphémère : $4CaO$, Al_2O_3, 11 H_2O, $6HCH_2OH$ évoluant vers $4CaO$, Al_2O_3, $9H_2O$, $6HCH_2OH$. Il y a perte de 2 mol d'eau.

Il convient d'ajouter que lorsque le degré hygrométrique atteint 98 %, l'hydrate à 13 H_2O est capable de fixer un peu d'eau supplémentaire : jusqu'à 13,5 H_2O sans condensation apparente. Toutefois, cette fixation d'eau n'entraîne aucune modification du spectre de rayons X contrairement à ce qui a lieu lorsqu'on passe de l'hydrate à 13 H_2O aux hydrates inférieurs à 12, 11 et 7-8 H_2O. Nous préciserons ultérieurement les transformations constatées dans ces spectres.

Cependant, la surface spécifique B. E. T. à l'azote de ces aluminates reste faible : $< 5\ m^2/g$ et ne paraît pas affectée par la déshydratation plus ou moins prononcée qu'on fait subir à un échantillon.

En conclusion, il apparaît remarquable que l'eau soit fixée dans ces aluminates en donnant des composés stœchiométriquement définis et que de plus des équilibres existent entre les hydrates supérieurs. Le fait que deux hydrates successifs forment avec l'eau un système binaire univariant, permet de penser que ces hydrates constituent des phases différentes identifiables par leurs spectres de diffraction des rayons X.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

([1]) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.

([2]) P. BARRET et A. COINTOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3549.

([3]) P. BARRET, F. LAVANANT et R. RABOT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3057.

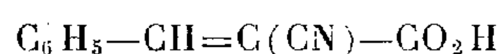
([4]) F. G. BUTTLER, L. S. Dent. GLASSER et H. F. W. TAYLOR, *J. Amer. Cer. Soc.*, 42, n° 3, March 1950.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalcyanacétique; condensation avec la cyclohexanone.* Note de M. **Paul Cordier** et Mlle **Marianne Meszaros**, transmise par M. Marcel Delépine.

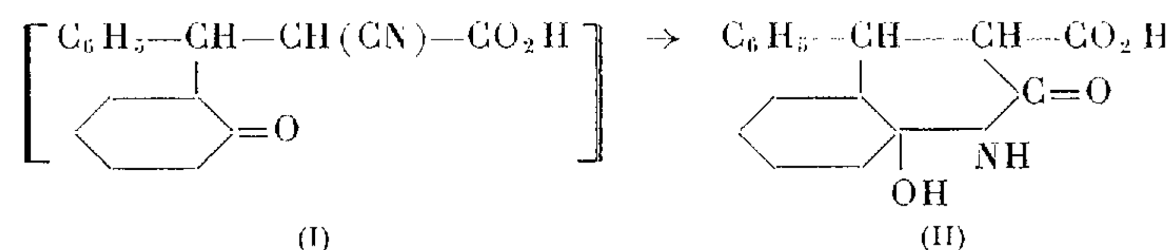
L'acide benzalcyanacétique se condense équimoléculairement avec la cyclohexanone en donnant un dérivé azoté hétérocyclique hydrolysable en acide δ-cétonique.

Nous nous sommes proposé d'examiner les possibilités de réaction de l'acide benzalcyanacétique (acide α-cyano β-phénylacrylique)


$$C_6H_5-CH=C(CN)-CO_2H$$

dont la double liaison est particulièrement polarisable du fait de la présence en α d'un groupement cyané, vis-à-vis de composés à hydrogène mobile : cyclohexanone, acide phénylpyruvique. La présente Note est relative aux résultats obtenus avec la cyclohexanone.

1. Après un examen systématique nous avons constaté que le benzalcyanacétate de potassium se condense équimoléculairement avec la cyclohexanone en milieu aqueux alcalin pour donner par addition nucléophile de la cétone sur l'acide éthylénique cyané, c'est-à-dire par une réaction du type Michaël, un composé d'addition (I) phényl-3 (cyclohexyl-one 2')-3 cyano-2 propanoïque non isolable et transformé dans les conditions opératoires en dérivé azoté cyclique (II) phényl-4 hydroxy-10 céto-2 carboxy-3 décahydroquinoléine



Le composé (II) est obtenu par acidification chlorhydrique du milieu réactionnel après un contact de 24 h à la température du laboratoire; le précipité sirupeux épais formé trituré avec de l'éther abandonne rapidement un corps bien cristallisé, insoluble dans le solvant, qui est isolé par filtration; le rendement est de 30 % en opérant en concentration alcaline libre (potasse) de 4 % en présence d'un excès de cétone (deux molécules pour une molécule de benzalcyanacétate de potassium).

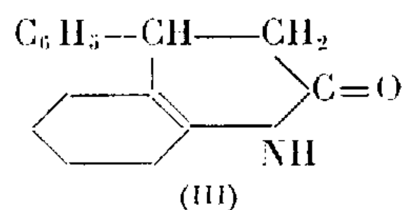
Nous avons été amenés à proposer pour le corps isolé la formule (II) et non la formule (I) pour les raisons suivantes : l'analyse centésimale s'accorde avec la structure (II), il n'a pas été possible de caractériser par les réactifs habituels le groupement carbonyle, l'examen du spectre infrarouge montre l'absence de la bande caractéristique du groupement cyané alors qu'on constate l'existence de bandes attribuables à la liaison lactamique —CO—NH— (particulièrement à 1 740 cm^{-1}).

La formation du composé (II) s'explique par la transformation de la fonction cyanée en groupement amidé avec cyclisation par réaction du groupement $—NH_2$ sur le carbonyle cétonique.

Ce corps est peu stable et se décarboxyle déjà notablement au-dessous de 100°, il se décompose rapidement à 110°, en donnant un liquide qui se esolidifie et fond vers 160°.

Nous avons constaté que certains échantillons différaient par le comportement à la chaleur : décarboxylation à 130° avec liquéfaction suivie de solidification et nouvelle fusion aux environs de 160°; de plus, ils donnaient en solution alcoolique une coloration rouge avec le chlorure ferrique; le composé responsable de cette réaction se forme à partir du précédent par contact chlorhydrique aqueux prolongé; l'examen du spectre infrarouge montre qu'il est sensiblement identique à celui du composé (II); nous pouvons conclure à la transformation en un diastéréoisomère énolisable, fait qui paraît être confirmé par la réduction plus rapide d'une solution de permanganate de potassium vis-à-vis d'une solution bicarbonatée de cet acide.

2. Par chauffage à l'étuve à 110° pendant 5 h le composé (II) se décarboxyle en même temps qu'il y a création d'une double liaison et formation du corps (III) phényl-4 céto-2 octahydroquinoléine F 165° obtenu par purification et cristallisation dans l'éthanol dilué

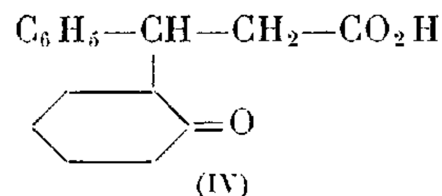


(III)

Analyse : trouvé %, C 79,6, H 7,6, N 6,1; théorie pour $C_{15}H_{17}NO$, C 79,29, H 7,49, N 6,16.

Le spectre infrarouge est en accord avec la formule adoptée.

3. L'hydrolyse en milieu acétique par l'acide chlorhydrique à 100° durée 4 h) de l'acide (II) et également du composé (III) donne l'acide δ-cétonique (IV) phényl-3 (cyclohexyl-one 2')-3 propanoïque, F 126-128°.



(IV)

Poids moléculaire déterminé acidimétriquement 248, théorie pour $C_{15}H_{18}O_3$, 246; semicarbazone F 215-218°, oxime F 164°.

Nous avons comparé cet acide avec celui de même configuration cité dans la littérature [1]. Nous avons reproduit cette synthèse basée sur la condensation du malonate d'éthyle sodé avec l'α-benzylidène- cyclohexanone en milieu benzénique, le diester isolé, saponifié donne, après acidification, le diacide correspondant qui, par chauffage, nous a conduits à l'acide F 126-128° en tout point identique au corps isolé (IV).

[1] VORLANDER et KURZE, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2078.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

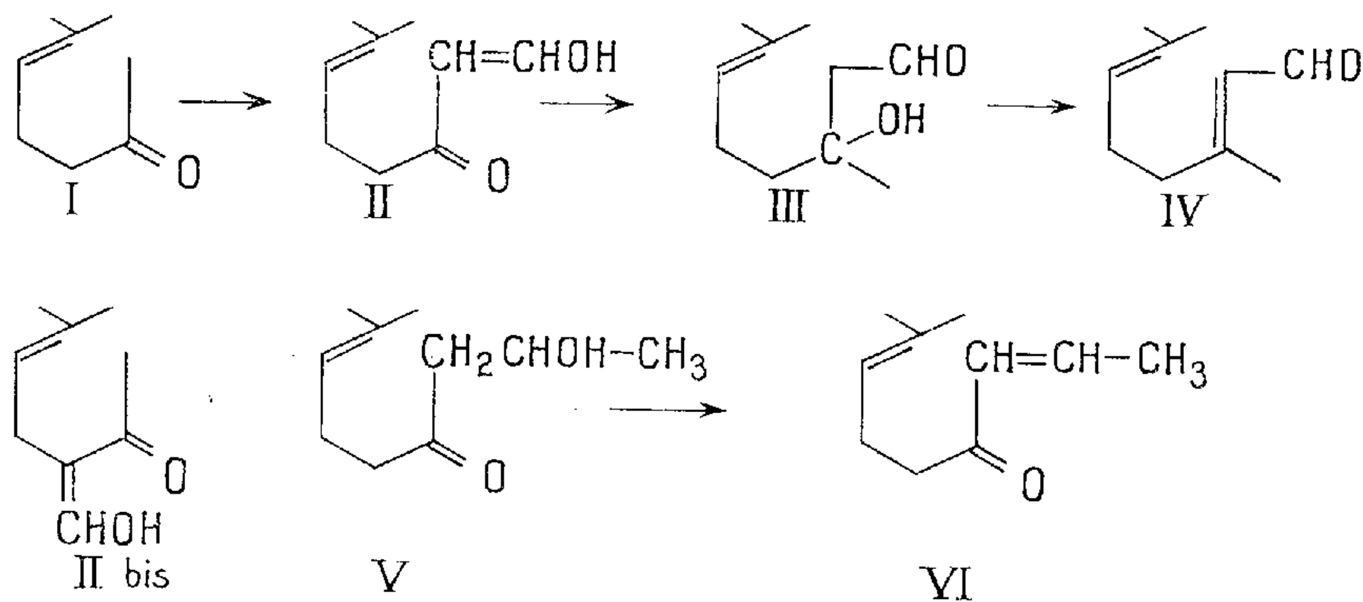
CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse du citral.* Note (*) de MM. **Joseph Redel** et **Paul Raymond**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par condensation de la méthylheptenone avec le formiate d'éthyle (condensation de Claisen) il se forme un mélange de deux hydroxyméthylène-méthylheptenones (II) et (II *bis*) avec une prépondérance toutefois de l'isomère linéaire (II). Ce dernier est transformé facilement par le méthanol contenant de l'acide sulfurique en β-cétoacétal (VII), tandis que l'isomère ramifié (II *bis*) conduit dans ces conditions principalement au β-cétoénoléther X. Le réactif de Grignard réagit normalement avec le β-cétoacétal (VII) et conduit à la formation de l'hydroxyacétal (VIII), séparé facilement par distillation de l'éther provenant de X. L'hydrolyse de (VIII) par l'acide acétique fortement tamponné à l'acétate de soude (pH 4,5) conduit, avec un bon rendement, au citral. Le rendement total de la synthèse est de l'ordre de 50 %.

R. E. Meyer [1] a proposé en 1935 une synthèse du citral à partir de la méthylheptenone (I) par l'enchaînement suivant :

La formylation de la méthylheptenone (I) dans les conditions d'une condensation de Claisen conduit à l'hydroxyméthylène-méthylheptenone (II) obtenue déjà par Leser [2]. L'addition de 2 moles d'halogénure de méthylmagnésium aurait dû d'après Meyer [1] conduire à l'hydroxyaldéhyde (III) et par déshydratation de ce dernier au citral. Cependant le produit de la réaction ne contenant pas de citral, cet auteur a pu prouver la formation de la cétone isomère (VI) par addition du magnésien en 1-4.

Ruzicka et Roethlisberger [3] ayant aussi recherché la synthèse du citral par la même suite de réactions attribuent cet échec à la condensation sur le méthylène et non sur le méthyl de la méthylheptenone, l'hydroxyméthylène-méthylheptenone répondant ainsi à la structure (II *bis*) et non (II).

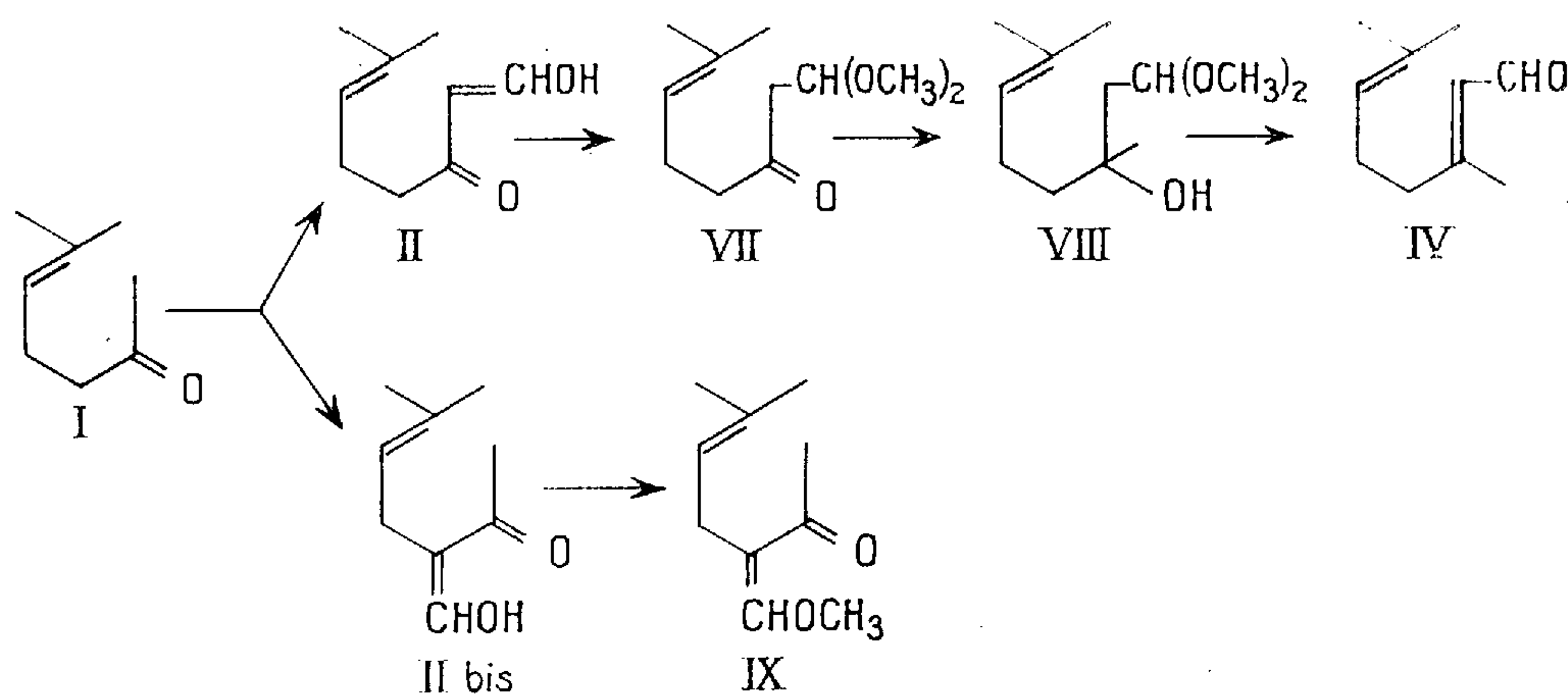


Nous avons constaté que la condensation de Claisen conduit effectivement au mélange de deux isomères (II) et (II *bis*). L'isomère linéaire (II) apparaît cependant en quantité prépondérante, surtout lorsqu'on effectue la condensation en milieu dilué. Afin d'éviter la fixation du magnésien sur la double liaison, on transforme l'énolate en cétoacétal (VII) en additionnant, au

milieu réactionnel de la condensation, une solution de méthanol-acide sulfurique suivant la technique de Royals et Brannock ([4]). Dans ces conditions l'isomère (II *bis*) conduit principalement au cétoénoléther correspondant (IX) et peut être séparé de (VII) par distillation fractionnée.

(VII) $É_{20}$ 70-71°, n_D^{20} 1,4530. Analyse : $C_{11}H_{20}O_3$, calculé %, C 66,00; H 10,00; OCH_3 31; trouvé %, C 66,06; H 9,75; OCH_3 29,8 (Zeisel).

On peut d'ailleurs utiliser le mélange précédent sans purification pour la réaction suivante. L'halogénure de méthylmagnésium réagit normalement sur la fonction cétonique [*cf.* Price et Pappalardo ([5])] et conduit à l'hydroxyacétal (VIII), lequel se sépare facilement par distillation d'une fraction de tête contenant l'éther provenant de (IX).



(VIII) $É_{0,5}$ 81-82°, n_D^{20} 1,4549. Analyse : $C_{12}H_{24}O_3$, calculé %, C 66,66; H 11,11; OCH_3 28,7; trouvé %, C 66,93; H 10,93; OCH_3 28,0. Rendement à partir de méthylheptenone 70%.

L'hydrolyse et la déshydratation de (VIII) en citral sont des opérations délicates. On sait en effet [Price et Dickman ([6])] que le citral est très instable en milieu acide et forme dans ces conditions des produits cycliques solubles dans l'eau. Nous avons constaté que les méthodes d'hydrolyse habituelles faisant appel aux acides minéraux ou organiques avec ou sans solvant, ne conduisent pas au citral. Par contre, l'acide acétique tamponné par son poids d'acétate de soude à pH 4,5 et contenant une proportion d'eau convenable permet l'obtention du citral. Les meilleurs rendements sont obtenus en chauffant la solution à 95° pendant 3 h.

Citral IV : 10 g de (VIII) sont dissous dans un mélange de 50 ml d'acide acétique glacial, 50 g d'acétate de soude cristallisé et 4 ml d'eau. On maintient 3 h au bain de vapeur, on verse ensuite dans l'eau, neutralise au bicarbonate et extrait à l'éther ou à l'éther de pétrole. Après évaporation on obtient 6,7 g de citral brut. $E_{1\,cm}^{1\%}$ 786 (λ_{max} 238 dans l'isopropanol).

Ce citral brut conduit, après purification bisulfitique ([7]), à 5,11 g de produit pur, $E_{1\,cm}^{1\%}$ 932 (λ_{max} 238 dans l'isopropanol), n_D^{25} 1,4870.

Par chromatographie en phase vapeur il a été trouvé que ce citral se compose de 65 % de géranial et 35 % de néral.

Nous nous apercevons, lors de la correction des épreuves, que l'hydroxyacétal (VIII) a déjà été préparé par Julia et Collaborateurs (*Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1072) par une méthode différente de la nôtre.

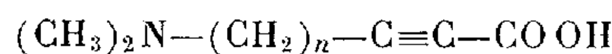
(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 101 et 282.
(2) *Comptes rendus*, 128, 1899, p. 108.
(3) *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 439.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2050.
(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2613.
(6) *Ind. Engng. Chem.*, 40, 1948, p. 257.
(7) *Org. Synth. Coll.*, 3, p. 747.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Carbonatation du diméthylamino-1 pentyne-4 et réactions du chloro-6 hexyne-2 oïque avec les amines.* Note (*) de M. **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouel.

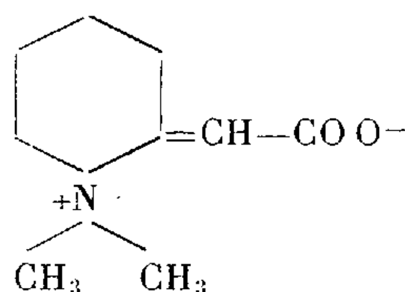
L'application des méthodes précédemment décrites de synthèse des aminoacides acétyléniques de formule $(CH_3)_2N—(CH_2)_n—C≡C—COOH$ au terme $n = 3$ n'a pas conduit à l'acide diméthylamino-6 hexyne-2 oïque, mais à un composé cyclique, comme dans le cas où $n = 4$. La méthylbétaïne $(CH_3)_3\overset{+}{N}—(CH_2)_3—C≡C—COO^-$ a pu être obtenue normalement.

Dans un travail précédent [1] nous avons montré que les méthodes de synthèse que nous employons habituellement pour préparer les aminoacides acétyléniques du type



$$(CH_3)_2N—(CH_2)_n—C≡C—COOH$$

[carbonatation des dérivés sodés des amines à fonction acétylénique vrai, $(CH_3)_2N—(CH_2)_n—C≡CH$ [2], ou action de la diméthylamine sur les acides α-acétyléniques ω-chlorés, $Cl(CH_2)_n—C≡C—COOH$ [3]] donnent un résultat différent lorsque n est égal à 4. Dans ce cas, en effet, nous avons isolé exclusivement un isomère neutre, non acétylénique, du diméthylamino-7 heptyne-2 oïque; nous avons attribué à cet isomère la formule d'une bétaïne hétérocyclique



On pouvait prévoir une cyclisation semblable dans le cas où $n = 3$, avec formation d'un dérivé pyrrolidinium. Nous nous sommes proposé de vérifier cette hypothèse.

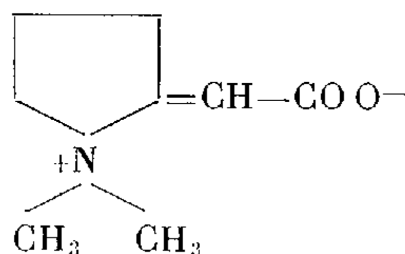
En premier lieu nous avons voulu voir quel produit résultait de la carbonatation du diméthylamino-1 pentyne-4,



$$(CH_3)_2N—(CH_2)_3—C≡CH.$$

En opérant de la manière usuelle, nous avons isolé avec un rendement élevé un solide qui se décompose à 220° (platine chauffante Kofler), isomère du diméthylamino-6 hexyne-2 oïque, mais qui était neutre en solution alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine. Son spectre infrarouge indique l'absence de fonction acétylénique. Avec l'acide chlorhydrique ce composé donne un dérivé, F 166° (déc.), qui est monoacide vis-à-vis de la phénolphtaléine aussi bien en solution aqueuse qu'alcoolique. Son picrate fond à 135°.

Il était donc évident que le produit que nous avons obtenu n'était pas un aminoacide acétylénique. Par contre, ses propriétés s'accordent avec celles que devrait présenter la bétaïne hétérocyclique isomère de l'acide diméthylamino-6 hexyne-2 oïque, la (diméthyl-1.1 pyrrolidylidène-2) acétobétaïne



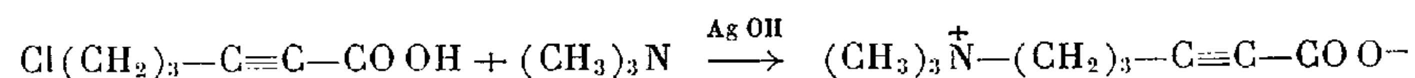
[toutefois, l'emplacement de la double liaison, aussi bien ici que dans le cas de la bétaïne hétérocyclique précédemment décrite ([1]) reste à vérifier].

Afin de pouvoir examiner la deuxième méthode de synthèse nous avons préparé, par carbonatation du chloro-1 pentyne-4, $Cl(CH_2)_3—C\equiv CH$, l'acide chloro-6 hexyne-2 oïque, $Cl(CH_2)_3—C\equiv C—COOH$, $É_{0,5}$ 125°, n_D^{20} 1,4950 (ester éthylique : $É_{0,1}$ 76°, n_D^{20} 1,4705). Nous avons fait agir sur ce chloroacide la diméthylamine aqueuse pendant deux jours à la température ordinaire, puis isolé le produit formé en appliquant la méthode que nous avons décrite précédemment pour la préparation des aminoacides acétyléniques et saturés ([3]). Dans d'autres expériences nous avons simplement traité le mélange réactionnel par l'oxyde d'argent. Dans tous les cas nous avons obtenu un produit présentant les mêmes propriétés que celui préparé par carbonatation du diméthylaminopentyne et donnant les mêmes dérivés; en particulier, le mélange des picrates respectifs fond sans abaissement.

Comme dans le cas de l'homologue supérieur ([1]) on peut, à partir de la bétaïne cyclique obtenue, préparer par hydrogénation catalytique l'aminoacide saturé aliphatique. En effet, l'hydrogénation de ce composé s'accompagne d'une ouverture du cycle par hydrogénolyse : en présence de platine Adams il absorbe deux molécules d'hydrogène, et l'on observe simultanément une libération d'un équivalent d'acidité. A l'issue de la réaction nous avons isolé avec un rendement élevé l'acide diméthylamino-6 hexanoïque, $(CH_3)_2N—(CH_2)_5—COOH$, F 108°; Prelog ([4]) indique pour ce produit F 107-109°. De plus, nous avons pu identifier ce composé avec l'acide ε-diméthylaminocaproïque que nous avons préparé d'après la méthode habituelle ([3]) à partir de l'acide chloro-6 hexanoïque, lui-même obtenu par hydrogénation catalytique du chloroacide acétylénique correspondant. L'hydrogénation du chlorhydrate de la bétaïne (chlorure de diméthyl-1.1 carboxyméthylène-2 pyrrolidinium) a, de même, conduit au chlorhydrate de l'acide diméthylaminohexanoïque, F 104°, non abaissé par mélange avec le chlorhydrate obtenu à partir de l'acide diméthylaminohexanoïque témoin.

Le seul dérivé aliphatique de l'acide diméthylamino-6 hexyne-2 oïque que nous avons pu obtenir a été sa méthylbétaïne, résultant de l'action,

à la température ordinaire, de la triméthylamine aqueuse sur l'acide chloro-6 hexyne-2 oïque, suivie d'un traitement par l'oxyde d'argent :



$$Cl(CH_2)_3—C{\equiv}C—COOH + (CH_3)_3N \xrightarrow{AgOH} (CH_3)_3\overset{+}{N}—(CH_2)_3—C{\equiv}C—COO^-$$

Nous avons isolé cette nouvelle bétaïne acétylénique sous forme de monohydrate, F 260-265° (déc. inst.). Son chlorhydrate fond avec décomposition à 150-153°, et son picrate à 122°.

En présence de palladium sur alumine, la triméthylhexynobétaïne absorbe deux molécules d'hydrogène et donne l'ε-triméthylcaprobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}—(CH_2)_5—COO^-$, fondant avec décomposition à 253-254° (vitesse de chauffage 3°/mn). La littérature indique F 254-255° (déc.) (4); F 249-250° (déc.) (5). Pour son chlorhydrate nous avons trouvé un point de fusion de 200°; la littérature (5) indique F 180°. Le picrate et l'iodhydrate de cette bétaïne, dérivés nouveaux, fondent respectivement à 101° et à 142°.

Nous avons, d'autre part, obtenu la caprobétaïne et ses dérivés à partir des acides chloro- et iodo-6 caproïque.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) M. OLOMUCKI et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239.

(2) M. OLOMUCKI et I. MARSZAK, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338; *Bull.*, 1959, p. 182.

(3) M. OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 286.

(4) N. PRELOG, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 2, 1930, p. 712.

(5) F. GIRAL, *Anales Soc. espan. fis. quim.*, 33, 1935, p. 752.

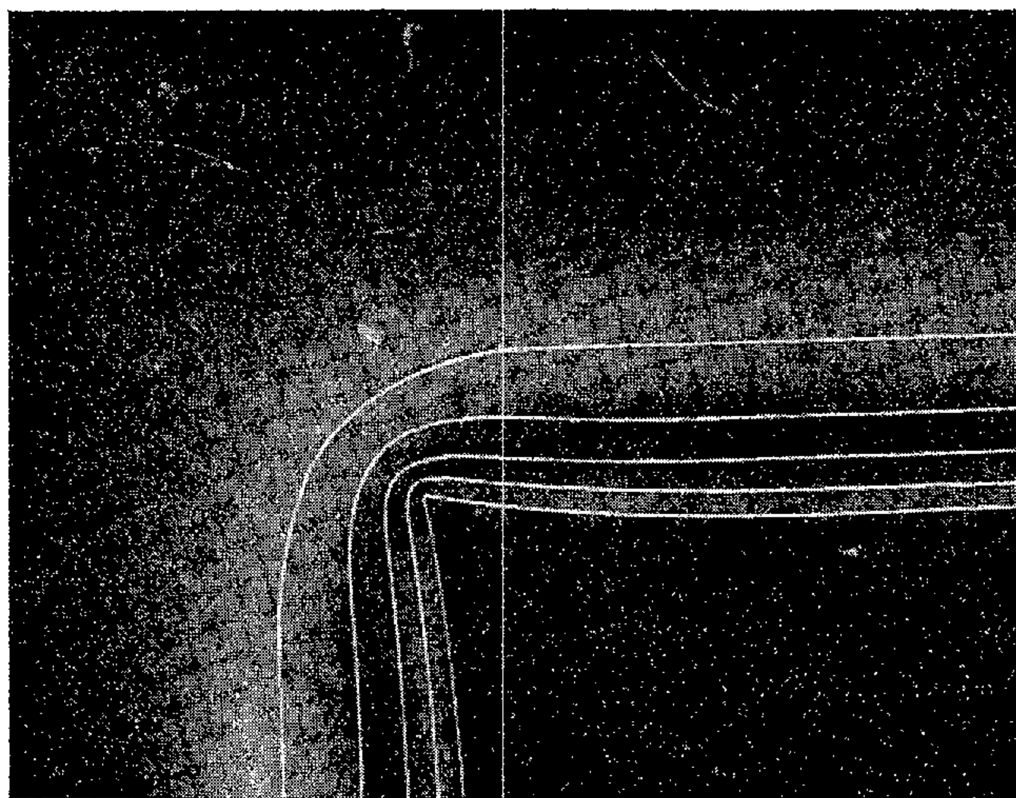
(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée et Centre National de la Recherche Scientifique.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Distribution des concentrations de la solution autour d'un cristal en voie de croissance dendritique.* Note (*) de MM. **Jean Boscher**, **Stanislas Goldsztaub** et **Michel Quivy**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons comparé les résultats d'observations de la croissance régulière à partir d'une solution, à ceux déduits de la loi de diffusion :

1. Au moyen d'un microscope interférentiel en lumière blanche polarisée on avait obtenu la distribution des concentrations d'une solution autour d'un cristal de $NaClO_3$ en voie de croissance régulière.

En admettant la loi de diffusion de Fick $\Delta C = (1/D)\ (\partial C/\partial t)$ et la condition aux limites $dC/dn =$ Cte le long d'une face du cristal, on avait déterminé au moyen d'un réseau résistif les courbes d'égale concentration dans la solution. La comparaison des résultats nous a montré un accord très satisfaisant.



Dans la présente étude nous avons considéré le cas de la croissance dendritique. L'observation des franges d'égale concentration nous a permis de constater que, contrairement à ce qui se passe lors de la croissance régulière, les franges ne coupent pas le contour du cristal. Nous avons ainsi été conduits à admettre qu'une face cristalline est une surface d'égale concentration dans le cas de la croissance dendritique.

Nous avons supposé d'autre part que la même loi de diffusion $\Delta C = (1/D)\ (\partial C/\partial t)$ est également valable dans le cas de la croissance dendritique à partir de solutions et nous avons déterminé les courbes d'égale concentration à l'aide d'un réseau résistif en supposant, en raison des conditions expérimentales, que le problème était un problème plan.

Les observations faites pendant les expériences de croissance nous ont conduit à admettre que la concentration est uniforme dans toute la solution à l'instant initial.

En outre, les données aux limites sont les suivantes :

a. Le gradient de concentration tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du cristal, d'où la condition $C = Cte$ à une distance suffisamment grande du cristal.

b. La croissance étant dendritique, la fonction C garde une valeur constante sur tout le contour du cristal.

Enfin, en raison de la croissance du cristal, son contour se déplace à une vitesse proportionnelle à la dérivée normale dC/dn; nous avons tenu compte de ce déplacement.

Les courbes d'égale concentration ainsi obtenues ont été comparées aux courbes matérialisées par les franges d'interférence autour d'un cristal de KBr au début d'une croissance dendritique. La figure 1 montre que l'accord est très satisfaisant.

En conclusion, il résulte de cette étude qu'on peut rendre compte de la distribution des concentrations de la solution autour d'un cristal en voie de croissance en admettant la loi de diffusion de Fick avec des conditions aux limites différentes selon le mode de croissance — dérivée normale de la fonction de concentration constante le long de la face cristalline dans le cas de la croissance régulière, concentration constante le long de la face cristalline lors de la croissance dendritique —. Il nous semble qu'une théorie de la croissance cristalline devrait tenir compte de ce résultat.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) J. Boscher et S. Goldsztaub, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 774.

(*Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Blessig, Strasbourg.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des combinaisons d'oxydes de terres rares et de lithium du type* $TLiO_2$. Note (*) de M. **Félix Bertaut** et Mlle **Monique Gondrand**, transmise par M. Louis Néel.

Dans cette Note on étudie les combinaisons $TLiO_2$ où T est l'yttrium ou une terre rare de rayon ionique (Goldschmidt) r (T) < 1,07 Å.

La combinaison $YLiO_2$ a déjà été signalée par Hoppe [1] comme étant isotype de la forme quadratique de $FeLiO_2$ [2] dont le groupe d'espace est $I\,4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) avec Fe en (4 *a*) (000; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$); Li en (4 *b*) ($00\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$) et O en (8 *e*) $\pm\,(0,\ 0,\ z;\ 0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{4}+z)$ avec $z = 0{,}250$. La coordination des cations y est octaédrique.

Les composés $TLiO_2$ ont été préparés par chauffage à 900°C pendant deux jours d'un mélange de CO_3Li_2 en excès et de T_2O_3 dans un creuset d'alumine (moins attaqué que le platine). Les poudres ont été étudiées à la radiation de cobalt et de fer au monochromateur de Guinier dans une chambre de 360 mm de périmètre.

Nous avons trouvé que les composés $TLiO_2$ pour lesquels T = Er, Tm, Yb, Lu, c'est-à-dire où le rayon de terre rare r (T) < 1,04 Å sont isomorphes de la forme quadratique $YLiO_2$ [1] et que nous appellerons forme α. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Paramètres de $TLiO_2\,\alpha$ $I\,4_1/amd$.

T.	$a_1 = a_2$ (Å).	a_3 (Å).	V (Å³).
Y	4,44	$10{,}3_5$	$204{,}_0$
Er	4,42	$10{,}2_0$	$199{,}_2$
Tm	$4{,}40_5$	$10{,}1_5$	$197{,}_0$
Yb	4,39	$10{,}0_6$	$193{,}_2$
Lu	4,37	$9{,}9_5$	$190{,}_6$

Par contre dans les diagrammes des composés $DyLiO_2$ et $HoLiO_2$ où r (T) est compris entre 1,04 et 1,07 Å toutes les raies sont dédoublées ou remplacées par des multiplets [sauf les réflexions (200) et (004) qui restent uniques]. $YLiO_2$ même est dimorphe. Remarquons ici que le rayon de Ho^{3+} est très légèrement supérieur à celui de Y^{3+}. Cette deuxième forme qui résulte de la première par une déformation sera notée forme β. Nous avons pu indexer toutes les raies du diagramme dans une maille monoclinique (*cf.* tableau II), la correspondance des axes monocliniques **A**, **B**, **C** étant approximativement (*fig.* 1) :

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3}{2}, \qquad \mathbf{B} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \qquad \mathbf{C} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3}{2}.$$

TABLEAU II.

$DyLiO_2$.

Groupe $P\,2_1/c$; C_{2h}^5 : $a = 6,21$ Å, $b = 6,17_5$ Å, $c = 6,30$ Å ; $\beta = 119°13'$; λ Co.

hkl.	*hkl* quad.	$\sin^2\theta$ cal.	$\sin^2\theta$ obs.	I obs.	*hkl.*	*hkl* quad.	$\sin^2\theta$ cal.	$\sin^2\theta$ obs.	I obs.
100	–	0,02730	0,02717	f	220	–	0,19320	–	–
011	101	0,04750	0,04757	FF	112	211	0,20658	0,20663	M
110	101	0,04830	0,04843	FF	$11\bar{3}$	–	0,20840	–	–
$11\bar{1}$	–	0,04874	–		211	211	0,20898	0,20983	M
$10\bar{2}$	–	0,08102	–	–	$\bar{2}13$	105	0,21185	0,21196	M
020	–	0,08400	0,08317	f	$31\bar{1}$	–	0,21480	–	–
111	–	0,10094	0,09940	ff	031	211	0,21550	0,21572	F
$\bar{1}12$	103	0,10200	0,10213	M	$31\bar{2}$	105	0,21585		
$\bar{2}11$	103	0,10400	0,10452	M	130	211	0,21630		
002	112	0,10600	0,10573	M	$13\bar{1}$	–	0,21670		
200	112	0,10920	0,10938	M	013	213	0,25950	0,25969	m
021	–	0,11050	0,11020	F	310	213	0,26670	0,26670	m
$20\bar{2}$	004	0,11065	0,11020		$\bar{1}23$	204	0,27140	0,27125	M
120	–	0,11130	0,11164	F	$13\bar{2}$	213	0,27002		
$12\bar{1}$	112	0,11176	0,11164		$23\bar{1}$	213	0,27240	0,27710	
012	–	0,12700	0,12712	ff	$32\bar{1}$	204	0,27764		
210	–	0,13020	0,13062	ff	202	220	0,31975	0,32021	m
121	200	0,16394	0,16398	F	$\bar{2}04$	116	0,32410	0,32265	m
102	–	0,18558	0,18584	f	$32\bar{3}$	116	0,32300	0,33310	m
022	–	0,19000	–	–	$40\bar{2}$	116	0,33370		
					040	220	0,33600	0,33557	m

La colonne *hkl* quadratique illustre la parenté entre les diagrammes des composés monocliniques et quadratiques.

Les règles d'extinction : $h0l$ uniquement avec $l = 2n$, $0k0$ uniquement avec $k = 2n$ conduisent au groupe d'espace le plus probable $P\,2_1/c$ (C_{2h}^5). Les positions de tous les ions sont alors en (4e) $\pm$ (xyz; x, $1/2 - y$, $1/2 + z$) avec les valeurs des paramètres T ($1/4 + \varepsilon_1$, $1/8 + \eta_1$, ζ_1), Li ($1/4 + \varepsilon_2$, $5/8 + \eta_2$, ζ_2); O_I (ε_3, $1/8 + \eta_3$, $1/4 + \zeta_3$); O_{II} ($1/2 + \varepsilon_4$, $1/8 + \eta_4$, ζ_4). Les écarts ε_j, η_j, ζ_j seront précisés ultérieurement par diffraction neutronique où aussi bien Li que O ont des sections efficaces notables. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau III.

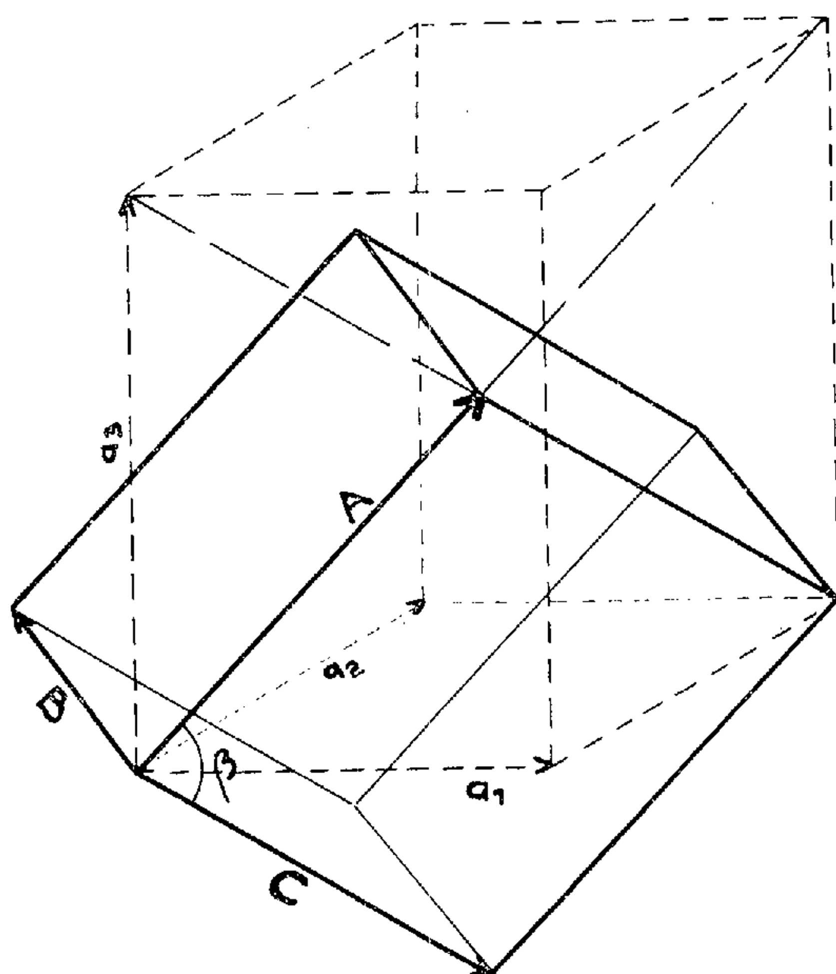
TABLEAU III.

Paramètres de $TLiO_2\beta$ $P\,2_1/c$.

T.	A (Å).	B (Å).	C (Å).	β.	V (Å³).
Y............	6,12	$6,18_5$	6,21	118°48′	206
Dy...........	$6,21_5$	6,17	6,30	119°13′	211
Ho...........	6,14	6,19	6,23	119° 2′	207

Mailles quadratique et monoclinique.

La déformation monoclinique est due de toute évidence au rayon plus grand de Dy et Ho. Dans $YLiO_2$ la forme α (quadratique) est métastable à l'ambiante. On l'obtient par trempe à partir de températures supérieures



à 900°C. Au-dessous de 900°C on obtient la forme β (monoclinique). D'ailleurs la forme α se transforme en β, à l'ambiante au bout de quelques mois.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(1) R. HOPPE (*Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 457) mesure $a_1 = a_2 = 4{,}43$ A; $a_3 = 10{,}69$ Å.

(2) F. BARBLAN, E. BRANDENBERGER et P. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 88.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place Doyen Gosse, Grenoble.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Rapports entre la terrasse marine ouljienne et les niveaux continentaux récents, autour de la baie d'Al-Hoceima (Rif oriental)*. Note (*) de M. **Gérard Maurer**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Aux deux extrémités de la baie d'Al-Hoceima, un étagement de terrasses marines borde le rivage rocheux. La plus basse et la plus étendue vient buter au pied d'une falaise morte dont l'altitude varie entre 5 et 12 m; elle s'apparente par sa faune au niveau ouljien déjà reconnu sur la même côte [1]. Une plage de sable gris limite au fond de la baie la plaine alluviale construite par les deux grands oueds Nekor et Rhiss; les niveaux marins ont ici tous disparu et seules règnent désormais les formations continentales. Les rapports entre le niveau marin ouljien et les formations continentales contemporaines ou postérieures sont les suivants.

1. Le niveau marin ouljien a été souvent recouvert par des dépôts continentaux. Tantôt, des dunes ou des dépôts de versants, grossiers, puis plus fins à leur partie supérieure fossilisent la falaise ouljienne sur plusieurs mètres d'épaisseur; une croûte calcaire assez épaisse les recouvre. Tantôt, au débouché de ravins ou de courts torrents, en particulier dans l'oued Isli au Sud de la ville d'Al-Hoceima, des cônes fluviatiles construits, épais de plusieurs mètres où alternent régulièrement des lits de matériaux fins et grossiers, reposent sur la plate-forme d'abrasion ouljienne; une croûte calcaire fossilise un versant qui tranche très nettement les lits du cône alluvial. Nous retrouvons enfin des formations continentales semblables dans les niveaux construits, et souvent largement étendus de la plaine du Rhiss et du Nekor, ainsi au pied même du plateau qui porte le poste d'Ajdir. Les lits de matériaux peu émoussés, grossiers et fins, alternent très régulièrement, avec une légère pente vers l'axe de la plaine, sur au moins 8 m d'épaisseur; la hauteur de la bordure de ce niveau atteint + 15 m tandis que le pied de l'abrupt qui le borde est à + 8 m. Ici encore une croûte calcaire fossilise une topographie d'érosion tranchant les lits fluviatiles; elle est bien développée à l'amont, à l'endroit où la surface du niveau vient se raccorder aux versants qui la dominent, et près de l'abrupt d'aval. On peut assimiler cette formation continentale à celle de l'oued Isli en tous points semblable. Seuls manquent ici les restes du niveau marin ouljien, détruit ou caché en profondeur. Cette forme construite se retrouve, très fréquemment, sur les bordures ouest de la plaine, où elle supporte en particulier le terrain d'aviation de Imzorène. Son altitude absolue peut atteindre + 100 m, mais son commandement au-dessus de la plaine reste partout de quelques mètres seulement. Dans la vallée de l'oued Rhiss,

ce niveau passe à une terrasse encroûtée, la première au-dessus de l'oued, composée cette fois de galets fluviatiles, bien émoussés et qui se suit sur une quinzaine de kilomètres vers l'amont avant de disparaître brusquement.

L'évolution générale se décompose en deux stades : au commencement de la régression post-ouljienne une évolution continentale active, mobilise des matériaux qui fossilisent les versants, en particulier les falaises ouljiennes; au même moment les oueds déposent près de la ligne de rivage des matériaux qui s'entassent régulièrement. Cet engorgement est d'autant plus important que la mer est encore très proche de son maximum transgressif. Nous dirons que ces épais dépôts d'accumulation fluviatile, qui reposent sur la plage ouljienne sont d'obédience eustatique.

Dans un second stade, la régression post-ouljienne se poursuit et l'accumulation continentale cesse, remplacée bientôt par une reprise d'érosion qui affecte ces mêmes dépôts et qui est soulignée par la croûte calcaire.

2. Un nouvel épisode d'accumulation continentale se manifeste avec des dépôts dont la structure et la position topographique sont différentes des précédents.

Sur la côte rocheuse, des limons rubéfiés recouvrent sur 1 à 2 m d'épaisseur la croûte qui fossilise le pied des falaises ouljiennes. On y distingue une zone inférieure de couleur plus claire avec souvent des taches calcaires blanchâtres et une zone supérieure où la rubéfaction est beaucoup plus vive. Au débouché des ravins qui accidentent le rivage, des cônes fluviatiles ont été construits sur plusieurs mètres d'épaisseur; ils sont emboîtés à la fois dans la plate-forme d'abrasion marine ouljienne et dans les niveaux continentaux qui la recouvrent; vers l'aval, ces matériaux mal lités passent sous le niveau actuel de la mer; parfois, comme dans l'oued Isli, un très léger encroûtement calcaire sépare les matériaux fluviatiles grossiers inférieurs de la partie supérieure uniquement limoneuse sur plusieurs mètres et très rubéfiée. Au débouché des vallées dans la grande plaine, nous retrouvons ces cônes alluviaux, emboîtés dans les nivaux d'accumulation continentale d'obédience ouljienne; vers l'aval ils passent sous le remblaiement rharbien gris de la plaine et vers l'amont à une basse terrasse qui se poursuit sur toute la longueur des vallées. Cônes et terrasses sont également composés de deux ensembles : des débris grossiers à la base et des limons fins à la partie supérieure, l'ensemble étant très rubéfié; ici aucune croûte, même légère, ne sépare les deux niveaux.

Il s'agit donc d'un nouvel épisode d'accumulation continentale d'âge soltanien, en liaison cette fois avec le maximum de la régression marine, correspondant au dernier pluvial; ces dépôts soltaniens se composent de plusieurs ensembles déjà identifiés au Maroc (²).

Mais il faut bien admettre l'existence d'un remblaiement continental antérieur, d'âge fini-ouljien, limité aux régions côtières, qui s'explique avant tout par la difficulté d'évacuer une grosse masse de matériaux à un moment où le niveau marin était très proche de sa hauteur maximale.

Ce remblaiement continental est un phénomène général dans les petites plaines littorales de toute la côte méditerranéenne du Rif où son élaboration a dû être facilitée par la nature montagneuse de l'arrière-pays et la violence de l'érosion qui en résultait ([3]).

(*) Séance du 30 juillet 1962.

([1]) A. Jeannette, F. Joly et G. Maurer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3836.

([2]) R, Raynal, *Biuletyn Periglacjalny*, n° 4, 1956, p. 143 ; M. Gigout et R. Raynal, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2528; M. Gigout, *Trav. Labor. Géol. Fac. Sc. Lyon*, nouv. série, n° 6, 1960.

([3]) G. Beaudet et G. Maurer, *Notes marocaines* (*Soc. Géogr. Maroc*), Rabat, 1961, n° 15, p. 13-25.

(*Laboratoire de Géographie physique, Institut Scientifique, Rabat.*)

ZOOLOGIE. — *Dyssymétrie des muscles rétracteurs du bulbe buccal chez les Pulmonés Basommatophores (Mollusques, Gastéropodes).* Note de M. **Paul Brisson**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les formes *dextres* le muscle rétracteur droit passe au-dessous de la commissure viscérale et le gauche, au-dessus. Ces rapports sont inverses chez les formes *sénestres*. Cette dyssymétrie est à considérer comme une conséquence de la « torsion » des Gastéropodes et permet d'envisager une interprétation nouvelle de l'origine de l'euthyneurie chez les Pulmonés.

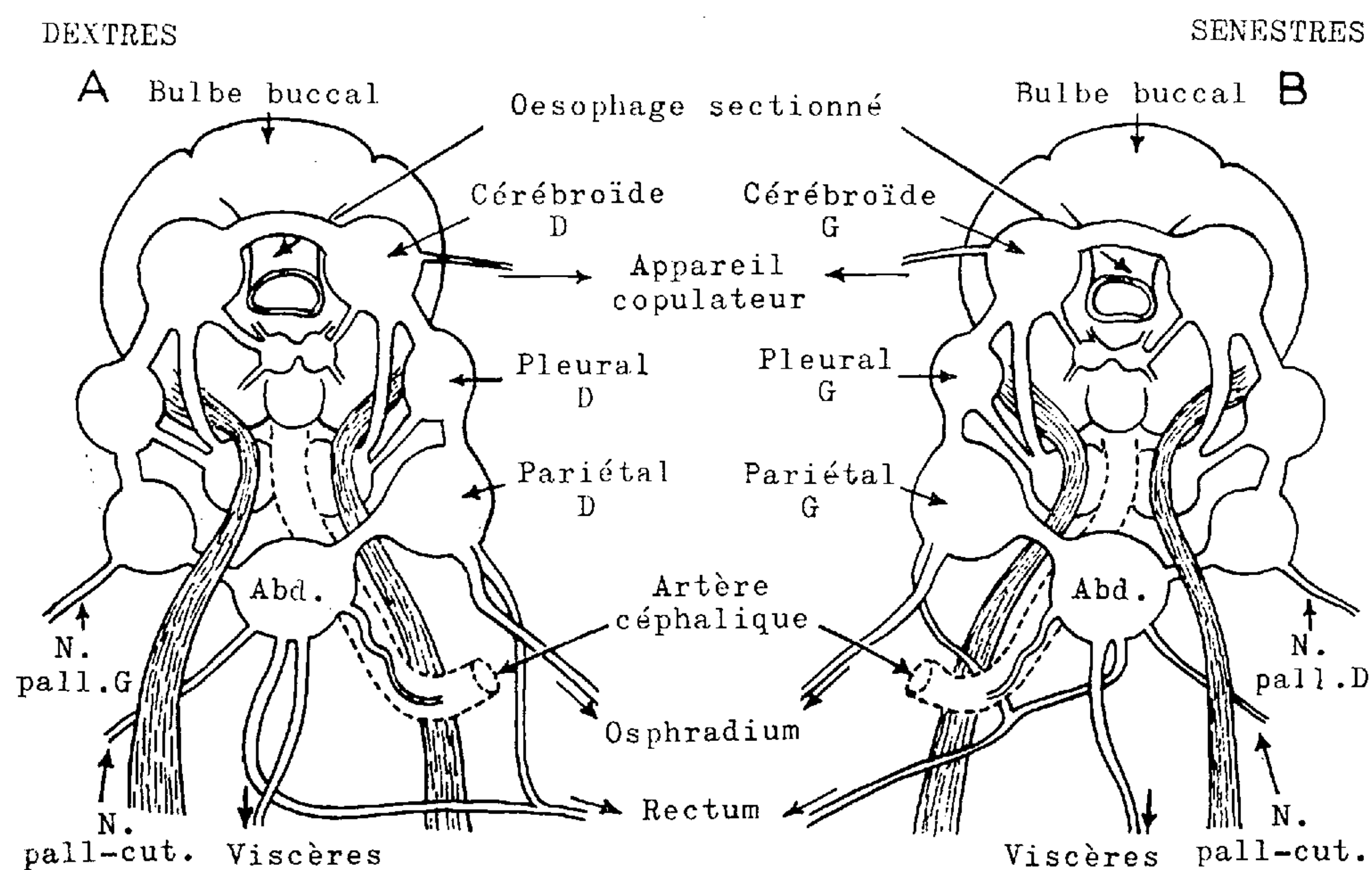
L'organe complexe que constitue le bulbe buccal et sa musculature chez les Gastéropodes a fait souvent l'objet d'études plus ou moins détaillées [1]. Cependant, à ma connaissance, aucun auteur ne paraît avoir été frappé par la dyssymétrie que présentent, chez les Pulmonés, les muscles rétracteurs. Ceux-ci forment, chez les Basommatophores limniques deux faisceaux *en apparence* parallèles, contenus dans l'hémocœle céphalique et reliant la région antérieure du muscle columellaire, s'irradiant dans le plancher de la cavité générale, aux flancs du bulbe buccal. Ils contribuent à la rétraction de l'extrémité céphalique et au fonctionnement du bulbe et de la radula au cours de l'acte alimentaire.

Chez les formes dextres que j'ai étudiées (différentes espèces indigènes de *Lymnæa* et *Myxas glutinosa*), la disposition dyssymétrique des muscles rétracteurs, par rapport aux centres nerveux est énantiomorphe de celle qu'elle présente chez les formes sénestres (*Physidæ* et différentes espèces de *Planorbidæ* indigènes et exotiques) comme l'indique la comparaison des deux schémas ci-joints. Chacun est pratiquement l'image de l'autre dans un miroir.

Les centres nerveux chez les Basommatophores sont rassemblés dans la région céphalique, en arrière du bulbe buccal, formant un collier périœsophagien de ganglions unis par des connectifs latéraux et des commissures transversales. Comme l'indiquent les figures, on distingue les trois paires de ganglions, cérébroïdes, pédieux et pleuraux à peu près symétriques, reliés de chaque côté par les connectifs formant les classiques « triangles latéraux ». La commissure dorsale unissant les cérébroïdes est sus-œsophagienne. Les autres commissures, par contre, sont sous-œsophagiennes : la commissure buccale, issue des cérébroïdes, porte une paire de ganglions origine des nerfs stomato-gastriques, les ganglions pédieux sont réunis par une forte commissure suivie en arrière d'une seconde plus grêle et les pleuraux, par la commissure viscérale raccourcie portant (dans les formes ici étudiées) trois renflements ganglionnaires bien nets donnant naissance aux nerfs palléaux et viscéraux. Le collier nerveux ainsi constitué délimite en fait trois passages empruntés par divers organes.

Le passage supérieur relativement étroit, compris entre la commissure cérébroïde et la commissure buccale, est traversé par l'œsophage (flanqué des glandes ou des conduits salivaires, ici non figurés).

Chez les formes dextres (*fig.* A, ex. *Lymnæa stagnalis*), le passage intermédiaire est emprunté par le seul muscle rétracteur gauche qui passe ainsi au-dessus de la commissure viscérale entre les ganglions pariétal gauche et abdominal. Le passage inférieur compris entre la commissure viscérale et les commissures pédieuses est emprunté par l'artère céphalique irriguant le bulbe, après avoir contourné l'œsophage par la droite et par le muscle rétracteur droit. Celui-ci passe donc, contrairement à son homologue au-dessous de la commissure viscérale entre le ganglion abdominal et le pariétal droit, ce dernier plus volumineux que le gauche.



Schémas des rapports entre les centres nerveux et les muscles rétracteurs du bulbe buccal chez les Pulmonés Basommatophores.

A. Formes dextres; type *Lymnæa stagnalis* (L.);
B. Formes sénestres; type *Planorbarius corneus* (L.).

Les muscles sont représentés par des traits parallèles. Abd., ganglion abdominal; N. pall cut., nerf palléal cutané; N. pall D, nerf palléal droit; N. pall G, nerf palléal gauche. Dyssymétrie des muscles rétracteurs.

Si l'on compare avec les formes sénestres (*fig.* B, ex. *Planorbarius corneus*), on constate que c'est le rétracteur droit qui passe au-dessus de la commissure viscérale, tandis que le gauche passe au-dessous ainsi que l'artère céphalique celle-ci contournant l'œsophage par la gauche.

Les constatations résumées dans cette Note me paraissent significatives à plusieurs points de vue.

On sait que l'asymétrie dextre ou sénestre des Gastéropodes résulte du sens dans lequel s'est effectuée la « torsion » de la massse viscérale par rapport à l'ensemble céphalo-pédieux au cours du développement embryonnaire. Elle est typique chez les Prosobranches streptoneures. Chez les Pulmonés, la dyssymétrie des muscles rétracteurs se rattache évidemment au même processus.

Sans présenter pour le moment une révision des homologies entre les ganglions viscéraux des Pulmonés et des Prosobranches typiques, on peut concevoir que, chez les Basommatophores étudiés ici, la commissure viscérale a subi un raccourcissement. Elle a glissé vers l'avant entre les deux muscles rétracteurs, perdant la streptoneurie ancestrale, mais conservant une obliquité qui serait un vestige de la position respectivement supra-intestinale et infra-intestinale de ses branches droite et gauche (disposition encore perceptible chez quelques formes archaïques). Récemment, Régondaud (2) en apporte des preuves en étudiant la morphogenèse de *Lymnæa stagnalis.*

Cette interprétation de l'origine de l'euthyneurie chez les Pulmonés ne fait appel ni à une « détorsion secondaire », le plus souvent invoquée depuis Pelseneer, ni à la théorie de la « zygose » plus récemment élaborée par Krull (3). Elle s'accorde, par contre, avec la « tendance à la cérébralisation » constatée par plusieurs auteurs dans l'évolution des phylums animaux, en particulier dans les diverses classes de Mollusques, comme le signale Portmann (4). Cette tendance paraît évidente chez les Gastéropodes. Une étude plus détaillée de l'anatomie comparée et de l'évolution du système nerveux des Pulmonés, considérant des types archaïques (*Chilinidæ*) ou plus évolués (*Ancyldæ* et Stylommatophores) est en préparation (Brisson et de Larambergue).

(1) CARRIKER, *Trans. Wisconsin Acad. Sc.*, 38, 1946, p. 1-88.
(2) RÉGONDAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 179 et 1203.
(3) KRULL, *Zool. Anz.*, 1934, p. 173-182.
(4) PORTMANN, in *Traité de Zoologie*, Masson, Paris, V/2, 1960, p. 1628 et 1632.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude de la transformation de l'oxyhémoglobine en méthémoglobine sous l'action des rayons ultraviolets.* Note (*) de Mme **Geneviève Bastons-Bosc**, présentée par M. Léon Binet.

L'objet de ce travail est la mise en évidence du phénomène et l'étude de quelques facteurs qui l'influencent : durée de l'irradiation, concentration de la solution d'oxyhémoglobine, température et pH. Les solutions d'hémoglobine utilisée sont obtenues à partir de sang de mouton récemment prélevé sur oxalate de potassium. Après centrifugation et lavage, la purée globulaire est hémolysée par addition de 2 vol d'eau et 0,4 vol de toluène. La solution obtenue est séparée des stromas, puis dialysée et sa concentration ramenée à 2 % dans le cas général.

Le rayonnement ultraviolet est produit par une lampe à vapeur de mercure haute tension (6 000 V), basse pression; le maximum d'énergie émise correspond à $\lambda = 2\,537$ Å; la puissance totale rayonnée par la lampe est de l'ordre de 600 W.

Nous n'avons pas effectué de mesures précises de flux de rayonnement qui présente pas mal de difficultés. Néanmoins, les irradiations ont été réalisées dans des conditions expérimentales toujours identiques : même distance de la source, même température (27° dans le cas général), même volume de solution et même surface de liquide irradié.

La transformation de l'oxyhémoglobine en méthémoglobine est mise en évidence par spectrophotométrie; le spectre d'absorption de l'oxyhémoglobine témoin, qui est indépendant du pH, est caractérisé selon les données classiques : maximum pour $\lambda = 5\,760$ Å et $\lambda = 5\,400$ Å; minimum pour $\lambda = 5\,000$ Å et $\lambda = 5\,600$ Å; rapport d'absorption, $\varepsilon_{5760}/\varepsilon_{5900} = 3{,}84$. La valeur de ce rapport, comme celle de tous les rapports d'absorption, est indépendante de la concentration de la solution.

Au bout d'un temps assez long, de 2 à 15 h suivant les conditions expérimentales, le spectre d'absorption obtenu est celui de la méthémoglobine :

— à pH 6-7, courbe caractéristique de la méthémoglobine acide : maximum pour $\lambda = 6\,300$ Å et $\lambda = 5\,760$ Å;

— à pH 10, la méthémoglobine alcaline est caractérisée par un maximum à 5 760 Å.

A ce même pH le rapport d'absorption, $\varepsilon_{5760}/\varepsilon_{5900} = 1{,}25$ (Heilmeyer).

La figure 1 montre qu'après des durées d'irradiation : 2 h, 5 h, 15 h, il y a une transformation progressive d'hémoglobine en méthémoglobine. Le calcul de la concentration de la méthémoglobine ainsi obtenue est possible par la détermination du rapport $\varepsilon_{5760}/\varepsilon_{5900}$ qui varie régulièrement de la valeur 3,84 pour l'oxyhémoglobine pure, à 1,25 pour la méthémoglobine alcaline pure. Nous avons donc, après alcalinisation à pH 10, déterminé la valeur de ce rapport et pu en déduire la quantité de méthémoglobine formée.

La même étude a été reprise en utilisant des solutions d'oxyhémoglobine de diverses concentrations : 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 %.

La figure 2 montre que la vitesse de la transformation diminue quand la concentration de la solution irradiée augmente : ceci ressort nettement de la valeur des pentes à l'origine des courbes cinétiques.

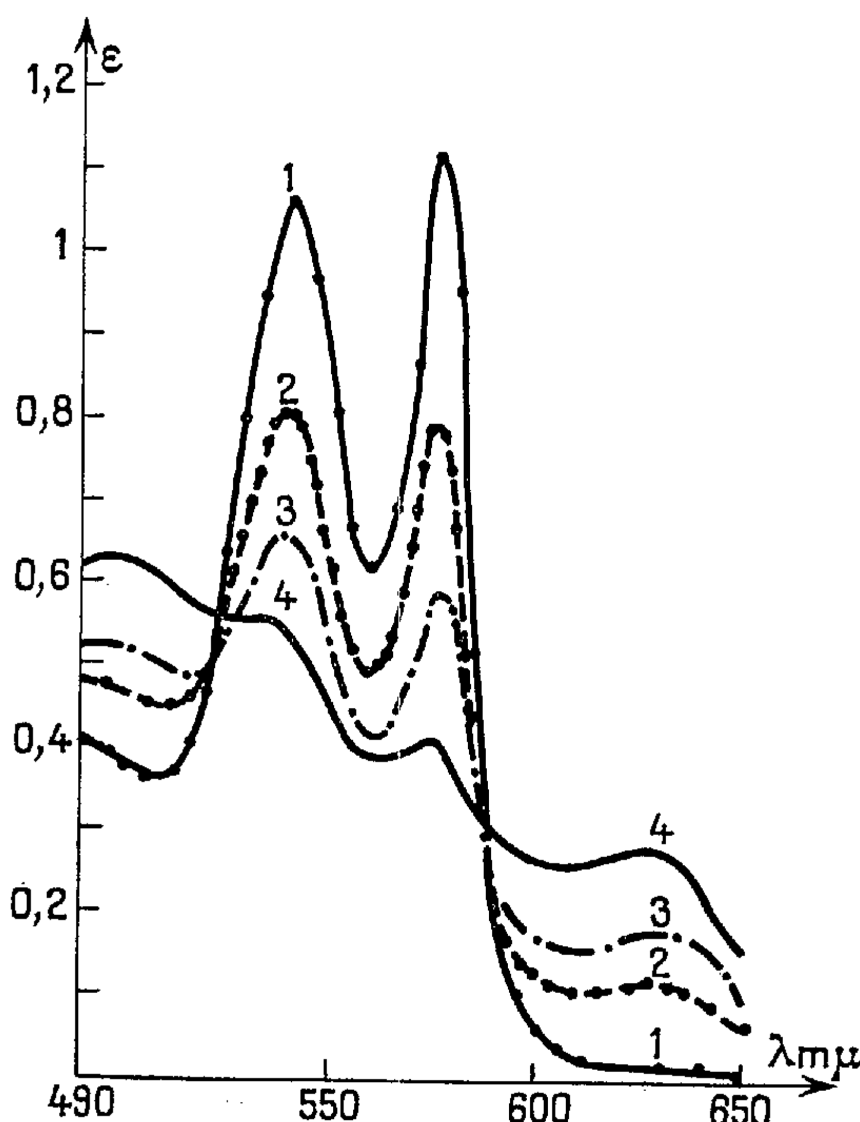


Fig. 1. — Spectres d'absorption de solutions d'hémoglobine.
1. Avant irradiation;
2. Après 2 h d'irradiation;
3. » 5 » ;
4. » 15 » .
Température d'irradiation : 27°; pH durant l'irradiation : 7,30; Distance lampe-solution : 30 cm; Concentration en hémoglobine : 2 %.

Étant donné les propriétés physiques et le mécanisme d'action des rayons ultraviolets, on pouvait penser que la surface irradiée joue un rôle important dans la vitesse de la réaction.

Nous avons donc, dans une série d'expériences, effectué une irradiation en couche mince de la solution d'hémoglobine. La solution était comprise entre deux tubes concentriques pénétrant l'un dans l'autre et de diamètre voisin, le tube extérieur étant en quartz; l'ensemble est soumis à l'irradiation pendant une rotation continue du dispositif qui permet d'exposer en permanence la totalité de la solution au rayonnement.

Dans de telles conditions la vitesse de transformation photochimique est beaucoup plus considérable, ce qui justifie la nécessité de conditions expérimentales rigoureusement définies pour préciser la cinétique de la réaction.

La vitesse de transformation de l'oxyhémoglobine en méthémoglobine est plus rapide à 25° qu'à 0°, ce qui suggère que la réaction photochimique comporterait une étape sombre. Ce point sera d'ailleurs précisé ultérieurement.

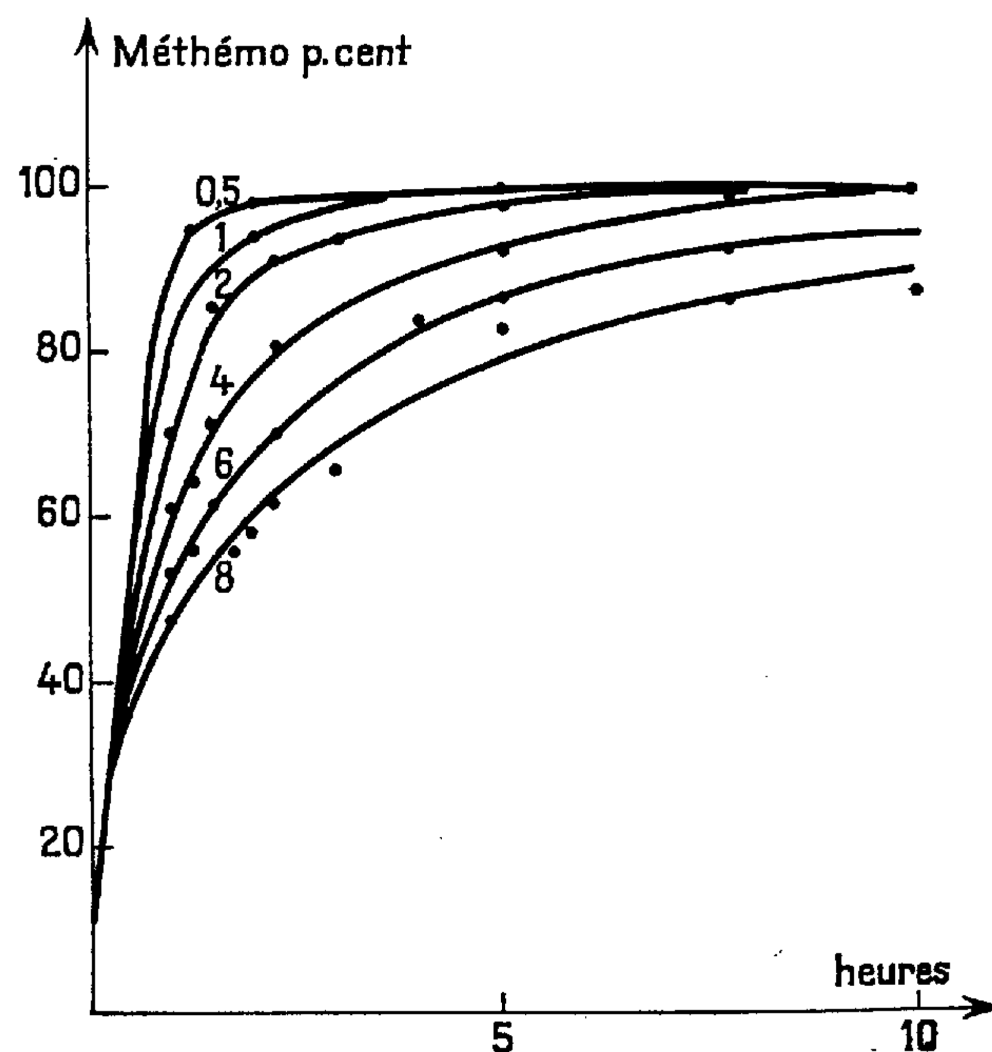


Fig. 2. — Proportion de méthémoglobine formée en fonction de la durée d'irradiation pour des solutions d'hémoglobine de concentration : 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 %.
Température d'irradiation : 27°; pH durant l'irradiation : 7,30;
Distance lampe-solution : 30 cm.

Le rôle du pH a été envisagé. Pour des valeurs comprises entre 8 et 10, la vitesse de transformation en méthémoglobine est la même, tandis qu'à pH 7,30 elle est diminuée. Pour des pH supérieurs ou inférieurs à ces chiffres, il y a un début de dénaturation de l'oxyhémoglobine préalable à toute irradiation.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(*Laboratoire de Physique biologique, Faculté de Médecine de Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence du tropisme de la d-aldostérone pour le cœur.* Note de MM. **Auguste Loubatières, Pierre Bouyard** et **Antoine Sassine**, transmise par M. Robert Courrier.

Chez le Chien anesthésié à l'aide de morphine-chloralose ou de morphine-somnifène, les auteurs ont mis en évidence le tropisme et l'action cardiotonique de la *d*-aldostérone pure administrée par voie veineuse périphérique.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit les effets que la *d*-aldostérone pure exerce sur le muscle papillaire isolé expérimentalement stimulé, du ventricule droit du cœur du Chat, à savoir : une *action inotrope positive* et un *effet protecteur contre l'installation de la fatigue*, actions se manifestant dès l'initiation des stimulations fatigantes mais non apparentes sur la préparation longuement fatiguée.

Mais l'action de la *d*-aldostérone sur un fragment de cœur isolé, ou même sur un cœur entier isolé, placé *in vitro* ne démontre pas que l'hormone administrée *in vivo*, par voie circulatoire périphérique, possède une action directe sur l'organe considéré. C'est pour démontrer le tropisme de la *d*-aldostérone pour le cœur que les expériences suivantes ont été entreprises.

Nous avons opéré sur le Chien normal que nous avons anesthésié à l'aide de chloralose (0,10 g/kg intra-veineux) après administration de chlorhydrate de morphine (1/3 cg/kg sous-cutané), 30 mn auparavant. Dans certaines expériences, les nerfs pneumogastriques ont été sectionnés. Après ouverture du thorax sous respiration artificielle, un myocardiographe à traction réglable et mesurable, dont la description a été donnée par l'un de nous ([2]), était placé sur le ventricule droit du cœur. Après stabilisation de la préparation, il était possible de « suivre » les variations de force contractile et de longueur d'un faisceau myocardique « mécaniquement isolé».

Nos expériences effectuées sur 15 chiens de 15 kg en moyenne ont mis en évidence que l'administration par voie veineuse périphérique (saphène) de 0,0013 à 0,006 mg/kg de *d*-aldostérone provoque, après un temps de latence de 20 à 30 mn environ, l'augmentation progressive de la force contractile du myocarde de 10 à 20 %, sans modification notable de la longueur des fibres. Dans le même temps, la pression artérielle s'élève légèrement et le voltage de l'accident R de l'électrocardiogramme s'accroît. Ces actions se poursuivent pendant 2 h environ.

Le même dispositif expérimental a été utilisé chez le Chien anesthésié à l'aide de morphine (1/3 cg/kg sous-cutané)-somnifène (barbital et allopropylbarbital, à 0,10 g/ml; 1/3 ml/kg intra-veineux). On sait que le somnifène, contrairement au chloralose, est un anesthésique dépresseur de la

force contractile du myocarde. Or, chez l'animal anesthésié au somnifène, nous avons constaté qu'aux mêmes doses utilisées chez l'animal chloralosé, la *d*-aldostérone augmente indiscutablement la force contractile du myocarde en même temps que s'allongent les fibres du cœur. La pression artérielle s'élève et le voltage de l'accident R s'accroît. Ces phénomènes nous sont apparus plus nets encore chez l'animal barbiturisé que chez l'animal chloralosé.

Ces expériences montrent donc que chez le Chien anesthésié, soit à l'aide de chloralose, soit à l'aide de somnifène, la *d-aldostérone pure*, administrée par voie veineuse périphérique, *possède* in vivo *un tropisme cardiaque* qui a essentiellement pour effet d'augmenter la force contractile du cœur, en particulier lorsque celle-ci a été déprimée par l'administration préalable de barbiturique.

(1) A. Loubatières et A. Sassine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 374.
(2) A. Loubatières, *J. Physiol.*, 40, 1948, p. 244 A et 43, 1951, p. 517-579.

(*Laboratoire de Physiologie appliquée et de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

GÉNÉTIQUE. — *Mutants défectifs de l'épisome sexuel chez* Escherichia coli K 12 (1). Note de M. **François Cuzin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible d'obtenir des souches d'*Escherichia coli* K 12 dans lesquelles des mutations de l'épisome F affectent certaines des fonctions intervenant dans les phénomènes sexuels.

La différenciation sexuelle est contrôlée, chez *Escherichia coli* K 12, par l'épisome F [(2), (3)]. Ce déterminant paraît constitué d'un acide nucléique, et sa taille est comparable à celle des bactériophages tempérés (4). Il est donc vraisemblable que cet épisome contient plusieurs unités génétiques, contrôlant les différentes fonctions impliquées dans les phénomènes sexuels. L'analyse de telles unités génétiques et des différentes fonctions qu'elles gouvernent n'est possible que si l'on dispose de mutants, chez qui l'une ou l'autre de ces fonctions sont modifiées.

Nous avons cherché à obtenir des mutations de l'épisome sexuel affectant l'une de ces fonctions, en utilisant une souche donatrice du type « intermédiaire » F′ [bactéries $Lac^-/F\text{-}Lac^+$, où les gènes contrôlant la fermentation du lactose sont portés par le facteur sexuel (5)]. Ces souches montrent les diverses fonctions que peut contrôler l'épisome F; leurs propriétés rappellent à la fois celles des souches F^+ et Hfr : 1° comme toutes les bactéries de type « donneur », les bactéries F′ présentent des propriétés de surface qui permettent l'appariement avec les bactéries F^-; parmi ces propriétés, on note l'existence d'un antigène spécifique (6), et la sensibilité à certains bactériophages (7); 2° comme chez les bactéries F^+, l'épisome sexuel se multiplie sous forme autonome; il est transféré à haute fréquence lors des croisements avec les souches F^-; 3° comme les bacteries Hfr, les bactéries F′ transfèrent par croisement aux bactéries F^- une séquence orientée de marqueurs chromosomiques [O Pro LT Arg His (8) dans le cas des souches $F\text{-}Lac^+$].

Des bactéries $F\text{-}Lac^+$ ont été soumises à un rayonnement ultraviolet (survie d'environ 1 %); les boîtes ont été répliquées sur un tapis de bactéries F^-Lac^- étalées sur un milieu synthétique contenant du lactose comme seule source de carbone; nous avons isolé ainsi différents clones, qui ne transmettent pas à haute fréquence le facteur $F\text{-}Lac^+$. Une de ces souches (souche F_{D5} Lac^+) a été d'abord étudiée.

Ces bactéries contiennent toujours l'épisome F sous forme autonome : après purification par isolements répétés, à partir chaque fois d'une colonie Lac^+, elles continuent à produire des clones ségrégants Lac^-; traitées par des composés acridiniques suivant la technique de Hirota (9), elles deviennent Lac^-.

Lors des croisements avec une souche F^-, la souche F_{D5} Lac^+ peut jouer le rôle de « donneur » (tableau I), mais avec une efficacité très inférieure à celle de la souche F-Lac^+ d'origine : le taux de transfert, aussi bien de l'épisome que de la séquence chromosomique O Pro LT Arg His ... [8] est 10^4 à 10^5 fois moindre.

TABLEAU I.

Croisements.	Transfert de l'épisome (*). Lac.	Transfert des marqueurs chromosomiques (*). Pro.	TL.	Arg.	His.
F-$Lac^+ \times F^-$	100	1	0,5	0,2	0,02
F_{D5} $Lac^+ \times F^-$	$2,5.10^{-3}$	$3,4.10^{-5}$	3.10^{-5}	$2,6.10^{-5}$	$3,4.10^{-6}$

(*) Nombre de recombinants pour différents marqueurs [8], rapporté à 100 F-Lac^+ parentaux.

Croisée avec une souche Hfr, la souche F_{D5} Lac^+ joue le rôle de « receveur » avec une efficacité très supérieure à celle des souches F-Lac^+ (bien qu'inférieure à celle des souches F^-).

Enfin, cette souche apparaît résistante au bactériophage f qui attaque spécifiquement les bactéries donatrices (Hfr, F' et F^+) [7].

L'altération génétique responsable de cette variation affecte le facteur F lui-même : on remarque d'abord qu'elle n'intéresse que la différenciation sexuelle, à l'exclusion de tout autre caractère phénotypique. D'autre part, les souches qui reçoivent par conjugaison le facteur F_{D5} Lac^+ de ces mutants acquièrent elles-mêmes l'ensemble des caractères décrits. Enfin, les ségrégants haploïdes F^- Lac^- produits spontanément par ces souches peuvent être transformés en souches F-Lac^+ typiques par conjugaison avec des bactéries possédant l'épisome F-Lac^+ original.

Des variants du même type ont été systématiquement recherchés en sélectionnant, dans une culture F-Lac^+ soumise à un traitement mutagène, les colonies Lac^+ résistantes au phage f. Une fraction de celles-ci sont des ségrégants F^- Lac^+; les autres possèdent l'épisome F-Lac^- : elles produisent des clones Lac^- par ségrégation spontanée et peuvent être « guéries » par les composés d'acridine. Toutes les colonies de ce type éprouvées par croisement avec une souche F^- se comportent comme des « donneurs » peu efficaces. Ces souches F_D Lac^+ peuvent être rangées en plusieurs classes suivant le taux de transfert de l'épisome $F_D Lac^+$, d'une part, de la séquence chromosomique O Pro LT ... d'autre part. Dans chaque classe, le transfert de l'épisome et celui des gènes chromosomiques sont réduits dans la même proportion par rapport à la souche d'origine.

Les propriétés de ces mutants épisomiques rappellent celles des variants F_i, antérieurement isolés par Hirota et Iijima [10]. Par analogie avec les mutants des phages tempérés qui ont perdu une partie de l'information génétique contenue dans le génome normal, nous qualifierons ce type d'épisome muté de *défectif*.

Puisque le transfert du facteur épisomique autonome et celui des marqueurs chromosomiques sont dans tous les cas également affectés, l'alté-

ration phénotypique en cause semble liée à une modification de la surface bactérienne empêchant l'appariement spécifique avec les bactéries F^-; cette hypothèse paraît confirmée par la résistance des mutants F_D Lac au phage f et par leur fertilité accrue vis-à-vis des souches Hfr.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) L. L. Cavalli Sforza, J. Lederberg et E. M. Lederberg, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 89; W. Hayes, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 72.

(3) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 154.

(4) R. Lavalle et F. Jacob, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1678.

(5) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.

(6) I. Ørskov et F. Ørskov, *Acta Path. et Microb. Scand.*, 48, 1960, p. 37.

(7) T. Lœb, *Science*, 131, 1960, p. 932.

(8) Synthèse de la proline (Pro), de la leucine (L), de la thréonine (T), de l'arginine (Arg), de l'histidine (His); fermentation du lactose (Lac).

(9) Y. Hirota, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 57.

(10) Y. Hirota et T. Iijima, *Nature*, 180, 1957, p. 655.

(Service de Génétique Microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

PHARMACOLOGIE. — *Sur les effets tenseurs et respiratoires de l'évodiamine d'Yasuhico Asahima.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

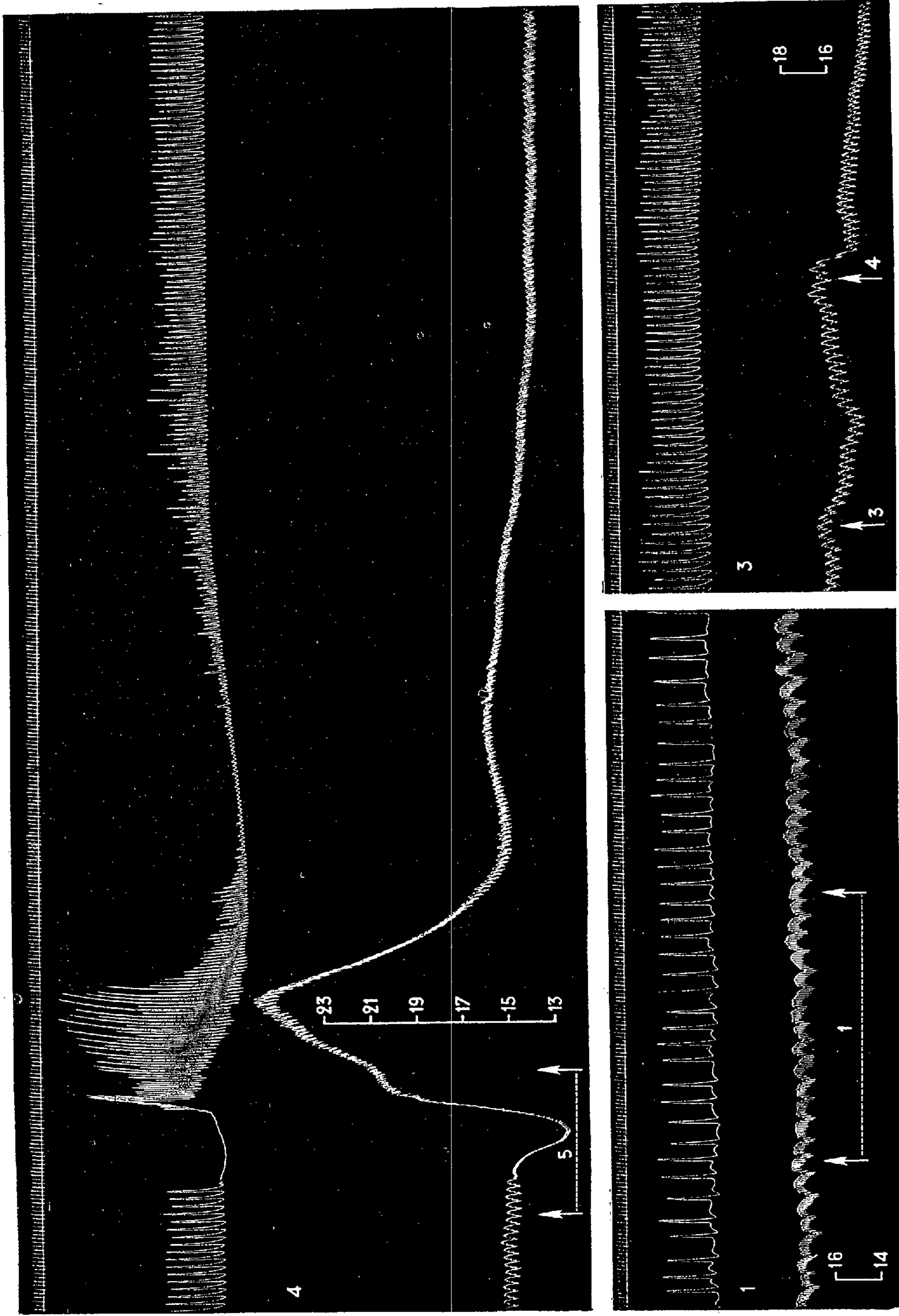
L'insolubilité de l'évodiamine dans les acides dilués et les solvants organiques physiologiquement peu actifs a empêché l'étude des effets physiologiques de cet alcaloïde jusqu'à ce que nous eûmes découvert qu'on peut le dissoudre dans le diméthyl-acétonyl-carbinol.

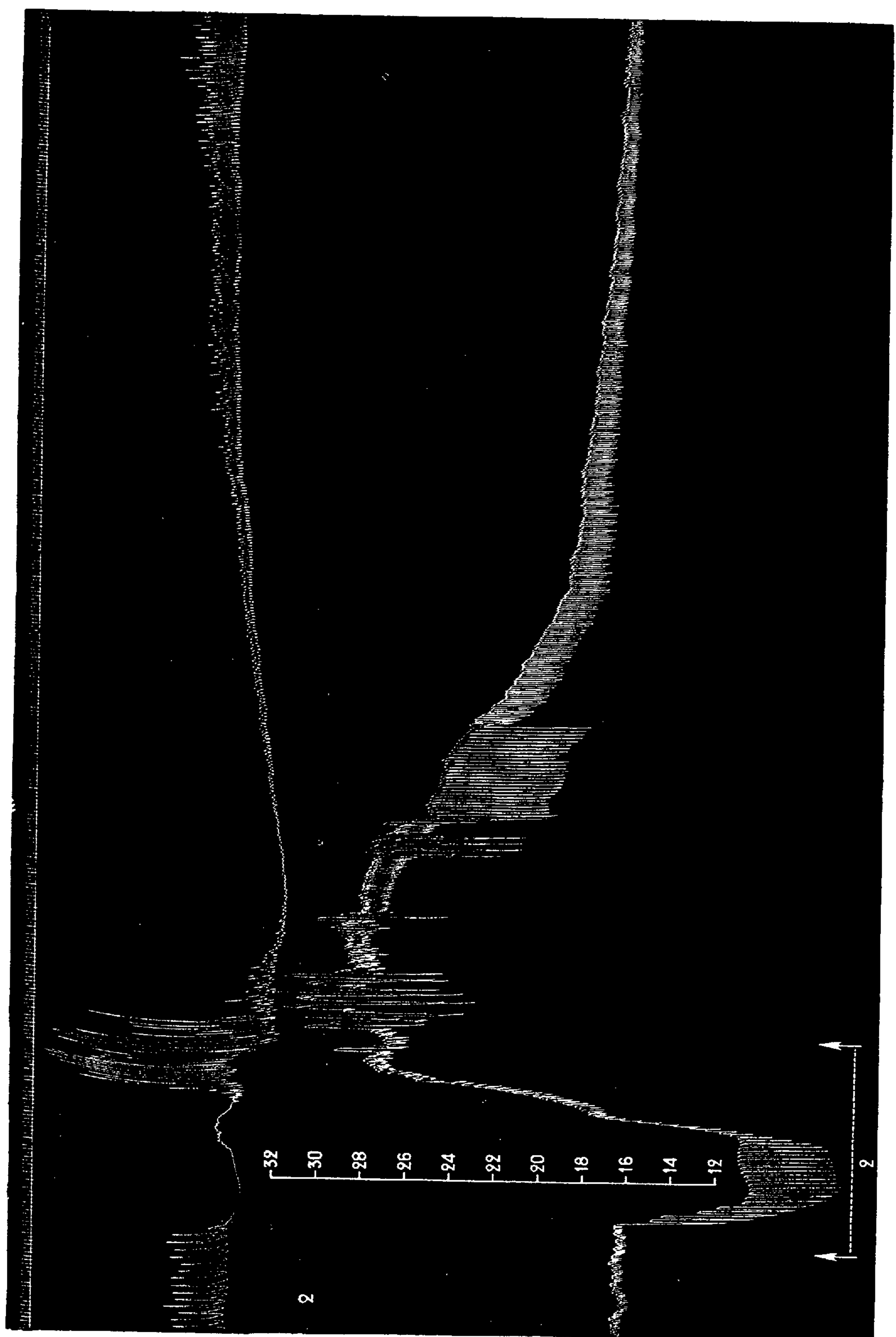
Les tracés ici reproduits montrent qu'à la dose de 1,05 mg/kg, l'évodiamine, dissoute dans une quantité de diméthyl-acétonyl-carbinol sans effet respiratoire et tenseur, a produit, dans une première phase une hypotension abaissant la pression carotidienne de 166 à 114 mm de mercure et s'accompagnant de bradycardie et d'apnée, dans une seconde phase, une hausse de cette pression l'élevant à 317 mm de mercure et coïncidant avec une suite de contractions respiratoires beaucoup plus amples et fréquentes qu'avant l'injection, enfin, dans une troisième phase, le retour de la pression artérielle à son niveau initial cependant que les contractions respiratoires, après une période assez prolongée d'apnée, retrouvaient peu à peu leur amplitude initiale mais restaient longtemps plus rapides qu'avant l'injection. Après atropinisation (2 mg/kg) une seconde injection d'évodiamine à la même dose qu'auparavant a provoqué des effets tenseurs analogues à ceux de la première, mais l'hypotension initiale ne s'est plus accompagnée de bradycardie, et l'hypertension subséquente a été un peu moins forte (108 au lieu de 151 mm de mercure) que celle qui avait suivi la première injection et surtout a diminué beaucoup plus rapidement que celle-ci. Quant à la respiration, la première phase (apnée) a été abrégée, la seconde phase (excitation respiratoire) a été moins forte mais plus durable, la troisième phase s'est distinguée par un retour plus rapide des contractions respiratoires à leur amplitude initiale.

En dépit de l'analogie de structure de l'évodiamine et de la yohimbine, les effets physiologiques de celle-là sont donc tout à fait différents de ceux de celle-ci. C'est là pour la pharmacodynamie de ce groupe d'alcaloïdes, une acquisition inattendue et importante.

Fig. 1, 2, 3, 4 et 5.

Chien de 19 kg, chloralosé (12 cg/kg). — 1re ligne : Temps en secondes. 2e ligne : Contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e ligne : Tensiogramme carotidien. — On a injecté, dans la saphène, en 1 : 2 cm³ de diméthyl-acétonyl-carbinol; en 2 et 5 : 20 mg d'évodiamine dissous dans 2 cm³ de diméthyl-acétonyl-carbinol; en 3 et 4 : 19 mg de sulfate d'atropine. — Tracés réduits de 1/3.


4
23
21
19
17
15
13
5
3
18
16
4
1
16
14



32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
2
2

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur l'activité antimicrobienne de la chlorpromazine, l'action antagoniste de l'adénosine-5 triphosphate (ATP) et quelques aspects électroniques de ces actions.* Note de M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons étudié l'activité antimicrobienne de la chlorpromazine, que les calculs de chimie théorique présentent comme un fort donneur d'électrons et nous avons montré l'action antagoniste de l'adénosine-5 triphosphate (ATP). Son addition, à une culture de staphylocoques dont la multiplication était stoppée par la chlorpromazine, permet la reprise de la croissance. Nous avons également montré que la lyse du même germe par le phage approprié, ralentie par la chlorpromazine, était accélérée par l'addition simultanée de biliverdine, corps présentant les propriétés d'un bon accepteur d'électrons.

La chlorpromazine est connue pour ses nombreuses propriétés pharmacodynamiques et notamment pour son action sur le système nerveux central. On a également décrit l'activité antimicrobienne de ce corps *in vitro* et certains auteurs le considèrent comme un antibiotique à spectre bactérien de type pénicillinique ([1]).

Les travaux de chimie théorique nous montrent, d'autre part, que des propriétés importantes chimiques, physicochimiques et biochimiques d'un corps, dépendent des valeurs de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée par les électrons et de celle de la plus basse orbitale libre ([2]), ces valeurs nous renseignant respectivement sur le potentiel d'ionisation (pouvoir donneur d'électrons) et sur l'électro-affinité de la substance (pouvoir accepteur d'électrons). Ces énergies sont de la forme $E = \alpha + k\beta$ ([2]), où α et β sont respectivement l'intégrale de Coulomb et l'intégrale de résonance de la méthode des orbitales moléculaires. Le pouvoir donneur d'électrons est d'autant plus grand que le k de sa plus haute orbitale occupée est plus petit et le pouvoir accepteur d'électrons, d'autant plus important que le k de sa plus basse orbitale libre est également plus petit ([3]).

Ces calculs effectués par Karreman ([4]) pour la chlorpromazine donnent pour les valeurs de k, les nombres respectifs de $-0{,}217$ et de $-1{,}00$, nombres montrant que ce corps, relativement stable à l'état normal, est un fort donneur d'électrons.

Ces nouvelles données nous ont incité à reprendre l'étude de l'action antimicrobienne de la chlorpromazine et de rechercher le mécanisme de cette action. Nous avons utilisé dans ce travail, la technique précise des enregistrements continus des courbes de croissance microbienne par le microbiophotomètre électronique Meci ([5]). La place manque pour que nous puissions donner tous nos résultats concernant les germes gram-positifs et gram-négatifs. Nous nous bornerons à donner ici, en les abrégeant, ceux qui concernent l'action de la chlorpromazine sur le staphylocoque. Avec *Staphylococcus* Tw. et dans les conditions de nos expériences, nous

avons dû ajouter la chlorpromazine au milieu de culture (eau peptonée glucosée), à la concentration de $0,14.10^{-3}$ M, pour faire passer, dans la même zone de la phase exponentielle, la vitesse de croissance v (témoin), à v/3. Pour obtenir le même résultat avec la pénicilline, nous devions l'utiliser à la concentration de 10^{-7} M. Dans ce cas, l'action de la pénicilline était $1,4.10^{3}$ fois plus forte que celle de la chlorpromazine, à concentrations moléculaires sensiblement égales.

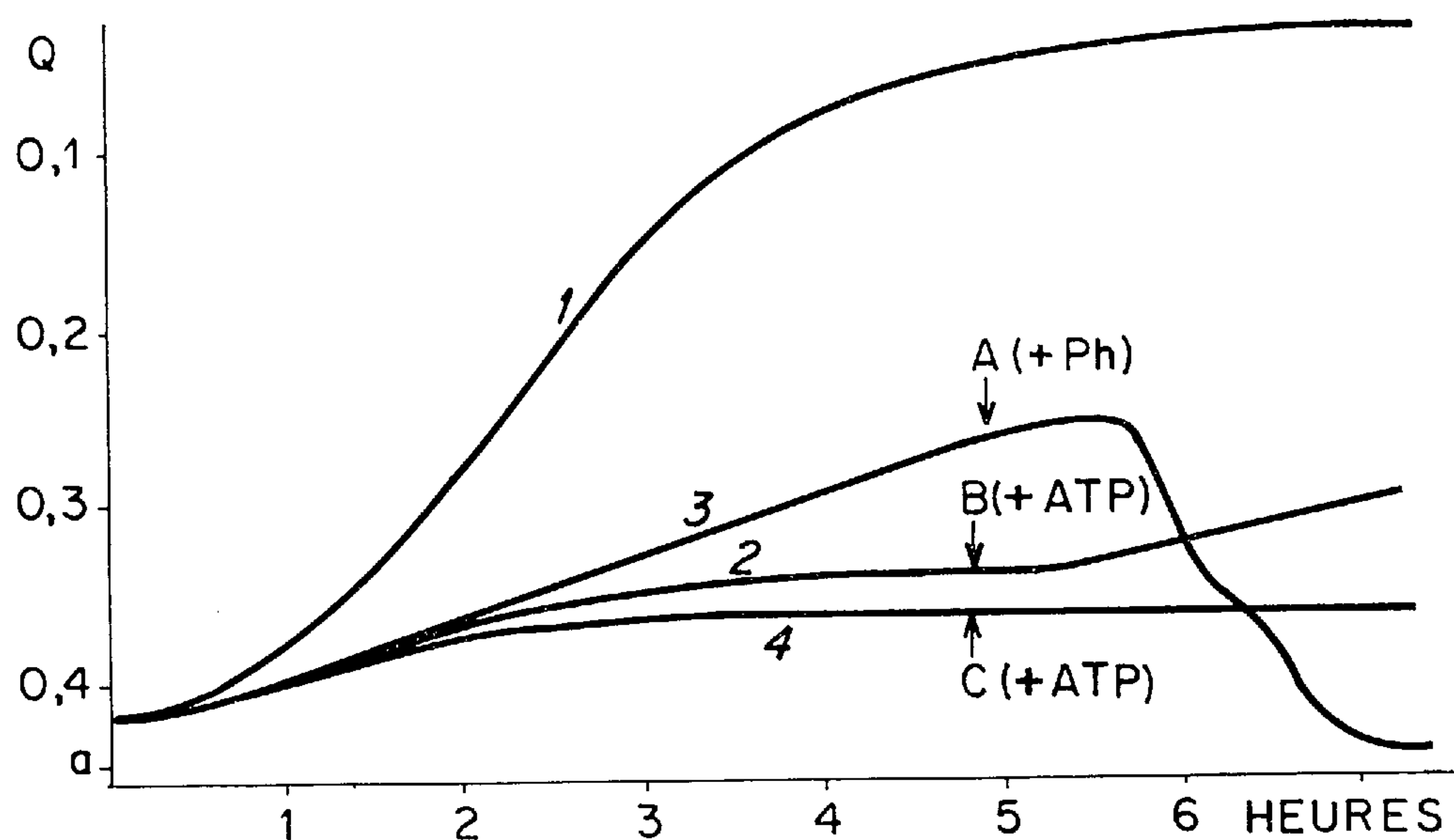


Fig. 1.

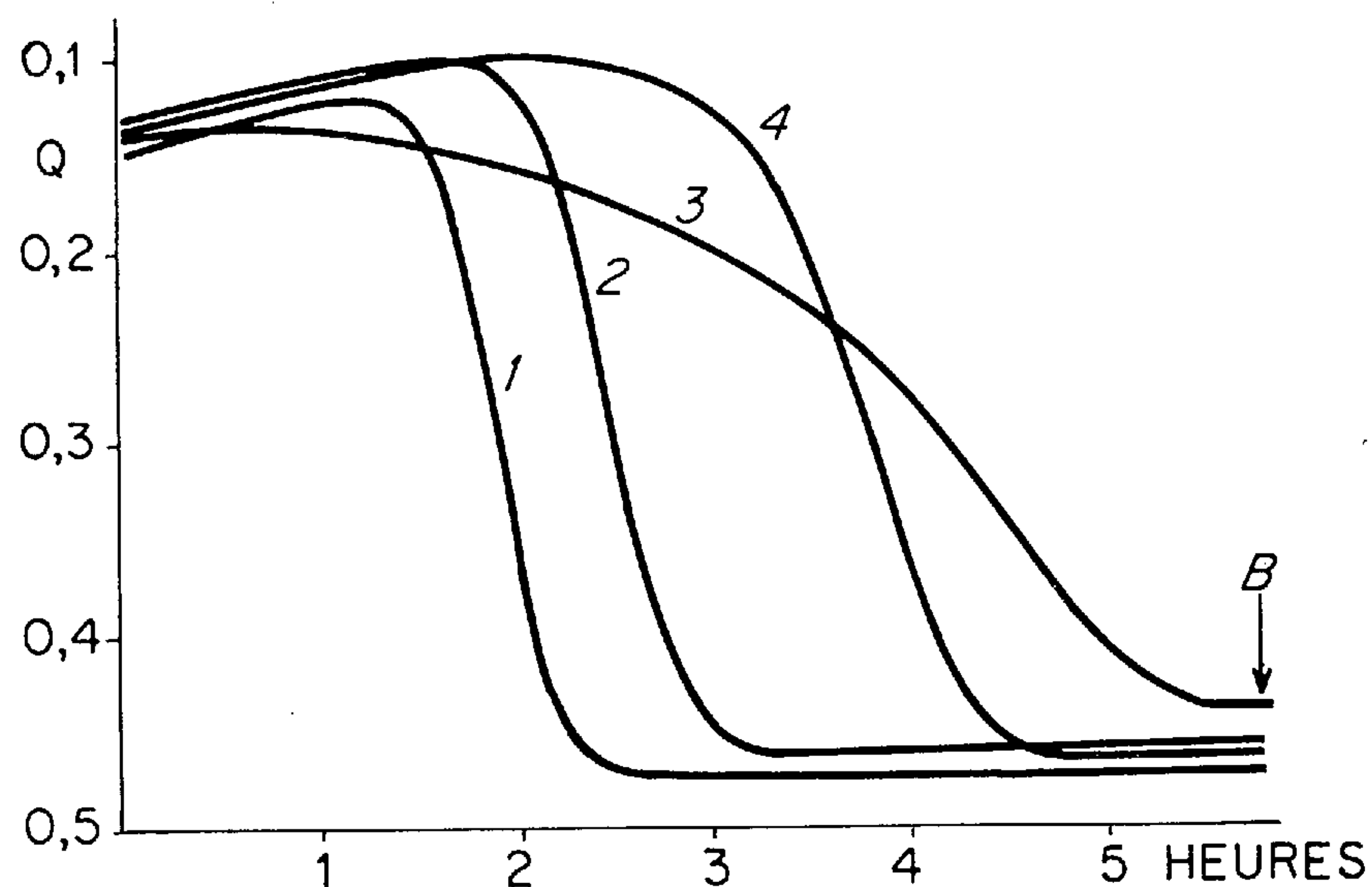


Fig. 2.

Action de l'adénosine-5 triphosphate. — Nous avons étudié l'effet de l'addition de l'ATP à une culture de *Staphylococcus* Tw. dont la croissance

était stoppée par la chlorpromazine (*fig.* 1). La culture 3, contenant la chlorpromazine à la concentration $0{,}15.10^{-3}$ M et ATP à la concentration de $1{,}45$ M.10^{-3} dès l'origine, se développe; toutefois la vitesse de croissance est inférieure à celle du témoin (courbe 1). La culture 2 stoppée par la chlorpromazine est additionnée à l'instant B, d'ATP à la concentration de 3 M.10^{-3}. La croissance reprend 15 à 20 mn après cette addition. Ces cultures « secondaires » à l'addition d'ATP restent sensibles au phage approprié Tw [(*fig.* 1), courbe 3]. La lyse se produit 45 mn environ après l'addition de phage.

Nous avons constaté, d'autre part, que l'addition d'ATP à une culture du même germe (*Staphylococcus* Tw.), stoppée par la pénicilline [*fig.* 1, courbe 4], ne provoque pas la reprise de la croissance. Ceci permet de penser que les modes d'action de la pénicilline et de la chlorpromazine ne sont pas semblables.

Nous avons cherché à connaître l'action d'un bon accepteur d'électrons sur une culture de *Staphylococcus* Tw., contenant la chlorpromazine à la concentration de $0{,}12.10^{-3}$ M et en cours de lyse sous l'action du phage Tw. Nous avons utilisé la biliverdine dont le k de la plus basse orbitale vide est égal à $+ 0{,}021$ (6). Les résultats de nos expériences sont résumés par les courbes de la figure 2 sur laquelle 1 représente la lyse témoin; 3, la lyse en présence de chlorpromazine, et 2, la lyse en présence de chlorpromazine et de biliverdine. L'étude de ces courbes et les titrages de phages nous ont montré, que l'addition de biliverdine à la culture contenant déjà une certaine quantité de chlorpromazine, permet une lyse plus rapide et une production de phages plus grande que dans la culture avec chlorpromazine seule.

(1) J.-L. BOURDON, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 876.
(2) B. PULLMAN, *Chimia*, 15, 1961, p. 8.
(3) *Voir* B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952; B. PULLMAN, *Acad. Roy. Belgique, Cl. Sciences*, 33, 3, 1961, p. 184.
(4) G. KARREMAN, I. ISENBERG et A. SZENT-GYORGYI, *Science*, 130, 1959, p. 1191.
(5) M. FAGUET, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.
(6) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Results of quantum mechanical calculations of the electronic structure of biochemicals*, 1, 1961, p. 704; A. SZENT-GYORGYI, *Introduction to a Submolecular Biology*, Academic Press, New-York, 1960.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude électrophorétique et immunologique de γ-globulines normales et myélomateuses réduites et alkylées.* Note de MM. **Gérard Biserte, Raymond Havez** et Mlle **Nicole Leroy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La réduction de γ-globulines normales et myélomateuses suivie d'une stabilisation des groupes thiols libres par l'acide iodoacétique libère des fragments dont la séparation peut être réalisée par électrophorèse en gel d'amidon à pH 3,9, en milieu urée. Ce traitement modifie la structure antigénique de ces molécules qui ne conservent que le site antigénique responsable de l'arc de précipitation situé dans la concavité de celui des γ-globulines normales étudiées en immunoélectrophorèse. Ce motif antigénique est identique dans les globulines normales et myélomateuses et peut correspondre à l'un des fragments communs à ces molécules séparés sur les diagrammes d'électrophorèse en gel d'amidon. La particularité structurale des γ-globulines myélomateuses est localisée sur un fragment rapide qui est décelé parmi l'ensemble des produits de réduction séparés dans ce type d'électrophorèse.

Nous décrivons dans cette Note les modifications apportées dans la structure antigénique de γ-globulines normales humaines et de γ-globulines myélomateuses par réduction des ponts disulfure et stabilisation des groupes thiol par l'acide iodoacétique. La fragmentation de ces molécules est contrôlée par électrophorèse en gel d'amidon réalisée en milieu urée 8 M dans un tampon formiate de pH 3,9 préconisé par Poulik et Edelman [(1), (2)].

1. *Préparations utilisées.* — Les fractions de γ-globulines normales et myélomateuses sont obtenues par précipitation à 33 % de saturation en sulfate d'ammonium à pH 6,5. La purification de ces préparations, qui contiennent encore des β-globulines, est réalisée par chromatographie sur DEAE-cellulose (3) et vérifiée par immunoélectrophorèse en gélose.

La réduction par le 2-mercaptoéthanol, réalisée selon la technique de Edelman (4), est suivie d'une alkylation par l'acide iodoacétique. Dans nos conditions expérimentales (durée de réduction : 4 h), il est possible que la réduction de tous les ponts disulfure ne soit pas complète.

2. *Étude immunoélectrophorétique.* — L'aspect de l'arc de précipitation des γ-globulines isolées par chromatographie ou des γ-globulines au sein du sérum entier est le même pour un immunsérum déterminé. Les différences sont toutefois très importantes d'un immunsérum à l'autre, allant de la ligne de précipitation nette et unique au faisceau complexe, dans lequel trois composantes au moins peuvent être quelquefois distinguées. Notre étude se réfère aux résultats obtenus avec un immunsérum spécifique des γ-globulines 7 S préparé chez le Lapin. Cet immunsérum donne une ligne double pour les γ-globulines séparées en électrophorèse en gélose, dédoublement qui peut être observé sur toute l'étendue de la ligne γ, mais surtout dans les bifidités rencontrées aux extrémités (*fig.* 1). Il révèle dans les produits de réduction des γ-globulines normales et myélomateuses

un composant antigénique dont l'identité totale peut être démontrée par l'étude en double diffusion en gélose selon la méthode d'Ouchterlony. L'immunsérum épuisé avec les produits de réduction des γ-globulines normales révèle encore la ligne externe de l'arc de précipitation des γ-globulines non modifiées. On peut enfin démontrer par couplage de l'immunoélectrophorèse et de la diffusion en gélose l'identité antigénique de l'arc interne des γ-globulines séparées en électrophorèse et du fragment révélé dans les produits de réduction (*fig.* 1).

La réduction et l'alkylation de γ-globulines normales détruit le site antigénique de ces molécules responsable du dédoublement de l'arc de précipitation des γ-globulines séparées en électrophorèse en gélose, mais conserve un motif antigénique commun aux γ-globulines normales et myélomateuses.

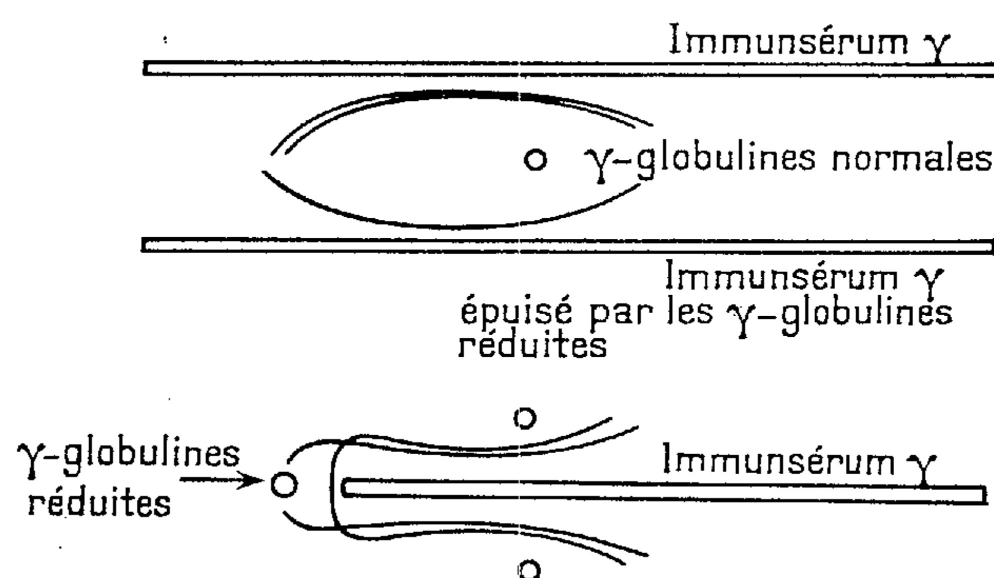


Fig. 1.

3. *Étude électrophorétique.* — En électrophorèse sur papier à pH 8,9, les γ-globulines normales donnent une zone diffuse bien différente de la fraction homogène intensément colorée par le réactif de Schiff après oxydation périodique qui caractérise les préparations de γ-globulines myélomateuses.

En électrophorèse en gel d'amidon en milieu urée 8 M et tampon formiate de pH 3,9, les γ-globulines normales se scindent en trois fractions, tandis que les γ-globulines myélomateuses donnent une traînée diffuse sans révéler la microhétérogénéité saisie dans la préparation normale (*fig.* 2).

Après réduction et alkylation, l'électrophorèse sur papier caractérise une augmentation notable de la mobilité électrophorétique de ces préparations. Les γ-globulines normales, réduites et alkylées, migrent au niveau des α_2-globulines du sérum humain en une fraction homogène; les globulines myélomateuses donnent une traînée qui s'étend de la fente de dépôt jusqu'aux α-globulines du sérum. L'électrophorèse en gel d'amidon traduit bien la fragmentation de ces molécules provoquée par la rupture des ponts disulfure qui unissent les chaînes peptidiques entre elles. Nos résultats confirment sur ce point ceux décrits par Poulik et Edelman ([2]). Les dia-

grammes comparatifs réalisés sur les préparations normales et myélomateuses (*fig.* 2) révèlent en outre l'existence de cinq zones identiques par leurs mobilités électrophorétiques et d'une fraction rapide dans les fragments de globuline myélomateuse, dont on ne retrouve qu'un équivalent en très faible concentration dans les produits normaux. La particularité des globulines myélomateuses apparaît donc bien localisée au sein de la molécule sur la fraction la plus rapide séparée par électrophorèse en gel d'amidon à pH 3,9 à partir des produits réduits et alkylés.

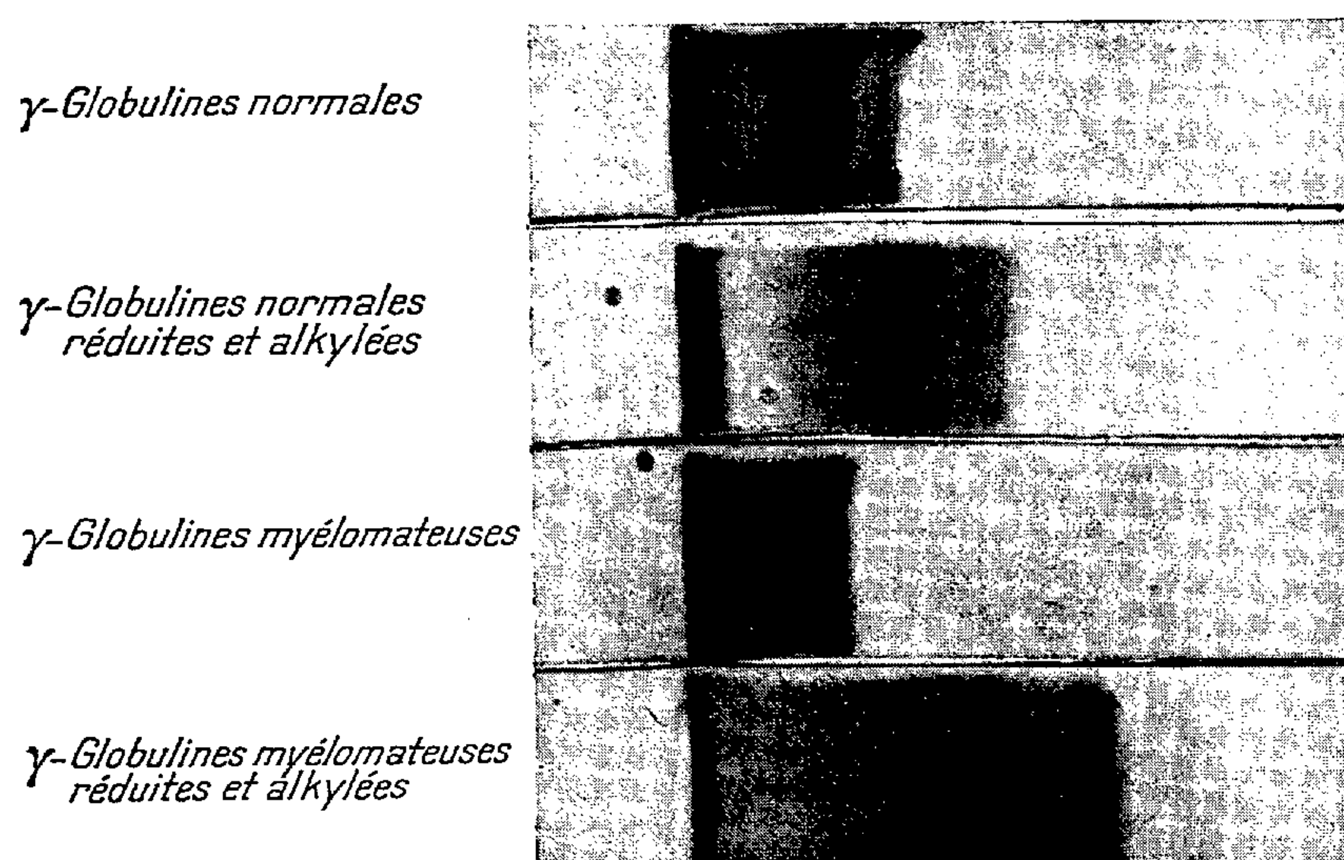


Fig. 2.

La caractérisation de ce fragment particulier aux globulines myélomateuses peut être rapprochée de l'analogie chimique observée sur différentes globulines myélomateuses purifiées par chromatographie sur DEAE-cellulose ([3]). Les pourcentages élevés de thréonine, de sérine, d'acides aminés dicarboxyliques (aspartique et surtout glutamique) et d'arginine suggèrent l'existence de chaînes peptidiques particulières à ces molécules, dont l'étude paraît beaucoup plus aisément réalisable à partir des produits de réduction.

([1]) M. D. Poulik, *Biochim. Biophys. Acta*, 44, 1960, p. 390.
([2]) M. D. Poulik et G. M. Edelman, *Nature*, 191, 1961, p. 1274.
([3]) R. Havez, G. Biserte, N. Leroy, J. Laturaze et L. Boniface, *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 1689.
([4]) G. M. Edelman, *J. Exp. Med.*, 113, 1961, p. 670.

(*Unité de Recherches sur la Biochimie des Protéines normales et pathologiques de l'Institut National d'Hygiène, Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude antigénique des ribosomes de cellules de mammifères.* Note de M[me] **Fanny Lacour**, M. **Jacques Harel**, M[mes] **Louise Harel** et **Jeanne Hermet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des antisérums de lapins immunisés par des ribosomes de tumeurs ascitiques de souris ont permis la mise en évidence de plusieurs constituants antigéniques, communs aux ribosomes de différents tissus normaux ou tumoraux de souris. Des réactions croisées ont été obtenues avec des ribosomes hétérologues de tissus d'autres rongeurs et de tissus humains. Des précipités spécifiques ont été plus difficilement observés avec du RNA purifié.

Au cours de nos recherches sur l'induction des tumeurs chez la souris par l'acide ribonucléique (RNA), extrait de tumeurs humaines ou animales [(1), (2), (3)], une étude immunologique du RNA nous a paru souhaitable.

Des recherches préalables, sur l'éventuelle antigénicité du RNA chez des lapins injectés plusieurs semaines avec du RNA seul ou du RNA lié à la protamine ou à de la sérumalbumine, ne nous ont pas permis d'apporter une preuve irréfutable du rôle antigénique exclusif du RNA (ces résultats seront publiés ailleurs).

Quand Barbu et Panijel ont signalé la présence d'anticorps anti-acide ribonucléique dans les immunsérums anti-ribosomes bactériens (4), nous avons entrepris l'étude immunologique des ribosomes extraits de cellules de mammifères, étude d'autant plus souhaitable que ces particules cytoplasmiques contiennent la majeure partie du RNA cellulaire et qu'elles jouent un rôle important dans la synthèse des protéines. Il nous semblait également intéressant de comparer les propriétés antigéniques des ribosomes de tissus normaux et de tissus cancéreux, ce qui, à notre connaissance, n'a pas été réalisé jusqu'à présent.

Matériel et méthode. — *Préparation des antirérums.* — Les immunsérums ont été obtenus chez le Lapin par injection de ribosomes de cellules d'ascite de souris FLS (2). Une immunisation prolongée s'est avérée nécessaire et une bonne réponse n'a été obtenue qu'après un ou deux cycles d'injections intraveineuses de ribosomes, à doses croissantes, d'une durée de 5 ou 6 semaines. Chaque lapin recevait en moyenne 120 mg de ribosomes par cycle. Sur 20 lapins ainsi immunisés, nous n'avons pu obtenir que trois très bons antirérums.

Les ribosomes injectés ont été extraits par la méthode de Takanami (5) et conservés à — 70°C en tampon phosphate 0,001 M, $MgSO_4$ 0,0005 M à pH 7,3. Les rapports d'absorption dans l'ultra-violet dans ce milieu étaient

$$A\frac{260}{230} = 1,5 \qquad \text{et} \qquad A\frac{260}{280} = 1,8.$$

Le rapport RNA (dosé par la méthode de l'Orcinol) sur protéines (dosées par la méthode de Nœssler) était en moyenne de 1.

Les ribosomes utilisés pour les réactions immunologiques ont été préparés, soit selon la technique de Takanami [(5), (6)], soit selon la technique de Hamilton et Petermann (7).

Après une détermination qualitative des antisérums par l'essai à l'anneau, l'étude immunologique a été effectuée principalement par la méthode de double diffusion en milieu gélifié selon Ouchterlony. Nous nous sommes servis pour cette réaction d'agar à 1 % en solution NaCl 0,14 M ou en solution $MgCl_2$ 0,005 M tamponnées à pH 7,4. Les préparations ont été gardées à + 4°C et les lignes de précipitation n'apparaissaient en moyenne qu'à partir du 6e jour.

Résultats. — Avec les antisérums ribosomes, nous avons pu mettre en évidence trois ou quatre constituants antigéniques dans les ribosomes qui ont servi à l'immunisation.

Des ribosomes incubés avec 500 μg de ribonucléase pancréatique pendant 2 h, mis en présence d'AS antiribosomes donnent des lignes de précipités nettement déplacées, plus proches de la cuve des antigènes par comparaison avec la même quantité de ribosomes non traités. Ce résultat aisément reproductible indique une baisse de la concentration antigénique. Cependant le nombre de lignes de précipitation est le même avant et après le traitement enzymatique.

Les ribosomes extraits de tumeurs mammaires de la Souris, dont l'origine virale est connue, ont une constitution antigénique identique à celle des ribosomes d'ascite FLS.

Notre étude des ribosomes extraits d'organes normaux de la Souris (foie, rein ou glandes salivaires) n'a pas montré non plus des différences qualitatives certaines avec les ribosomes extraits d'ascite néoplasique.

Les antisérums ribosomes d'ascites de souris ne forment pas seulement des précipités spécifiques avec les ribosomes ayant servi à l'immunisation, et les ribosomes extraits d'autres tissus normaux ou tumoraux de Souris, mais forment également une ou deux lignes de précipitation avec les ribosomes extraits de foie de Lapin, de foie de Hamster, de tumeurs humaines, du tissu rénal normal humain. Des ribosomes provenant d'organismes aussi éloignés que ceux des rongeurs et ceux des humains ont donc en commun des motifs antigéniques. Ces constatations rejoignent celles de Barbu et Panijel qui ont montré une communauté antigénique entre les ribosomes bactériens d'espèces très diverses et aussi des ribosomes de tissus animaux et végétaux.

Selon ces auteurs, il existerait au moins un antigène commun aux ribosomes de toute origine et cet antigène commun serait le RNA.

Nous avons également obtenu avec l'antisérum antiribosomes une ligne de précipitation avec 20 μg, 30 μg et 40 μg de RNA purifié, extrait de cellules d'ascites. Cependant cette réaction n'est pas constamment reproductible par la technique habituelle.

D'ailleurs Perlmann et col. (8), utilisant les mêmes méthodes, ont décrit plusieurs constituants antigéniques des ribosomes de foie de Rat et signalent qu'ils n'ont pas pu démontrer la présence de RNA dans les précipités spécifiques. Ils suggèrent que ce résultat négatif pourrait être dû aux conditions techniques. La mise au point d'une microméthode plus sensible et beaucoup plus rapide nous a donné des résultats préliminaires très satisfaisants avec le RNA purifié. Elle doit permettre une étude ultérieure plus complète du rôle respectif du RNA et des protéines dans la constitution antigénique des ribosomes de mammifères.

(1) J. Harel, J. Huppert, F. Lacour et J. Lacour, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.
(2) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.
(3) J. Huppert, F. Lacour, J. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1876.
(4) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.
(5) M. Takanami, *J. Hist. Cytol.*, 7, 1959, p. 126.
(6) M. Takanami, *Bioch. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 318.
(7) M. G. Hamilton et M. L. Petermann, *J. Biochem.*, 234, 1959, p. 1441.
(8) P. Perlmann, T. Hultin, V. d'Amelio et W. S. Morgan, *Exp. Cell Res.*, Suppl., 7, 1959, p. 279.

IMMUNOCHIMIE. — *L'allotypie des globulines γ chez l'Homme.* Note (*) de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A la suite de tentatives comportant l'immunisation d'animaux de sept espèces différentes contre des globulines γ purifiées du sérum humain, on a préparé un immusérum de chimpanzé permettant de distinguer nettement plusieurs sérums humains de sujets différents.

Depuis les premières observations (1) qui ont donné naissance à la notion d'allotypie, l'allotypie des globulines γ du sérum de lapin, c'est-à-dire la diversité de leur spécificité antigénique chez des individus de la même espèce animale, a été l'objet d'une analyse approfondie (2). La prévision que l'allotypie n'était « pas une propriété exceptionnelle, particulière à certaines protéines du sérum de lapin » a été confirmée par d'autres observations faites chez le Cobaye, la Souris, l'Homme, ayant toutes pour point de départ des iso-immunisations volontaires (3) ou accidentelles (4).

Une iso-immunisation délibérée, analogue à celles qui avaient réussi chez le Lapin, le Cobaye et la Souris, aurait sans doute permis de déceler l'allotypie des globulines γ chez l'Homme, mais elle aurait été condamnable dans l'espèce humaine. D'autre part, des spécificités allotypiques observées chez les globulines γ du lapin pouvaient être distinguées par des immunisations d'animaux d'autres espèces : poule (5), cheval (6), mouton (5). On a immunisé des animaux d'un certain nombre d'espèces (lapin, poule, chèvre, mouton, macaque [rhesus], cheval, chimpanzé) en leur injectant, avec les adjuvants décrits par J. Freund, une fraction de globulines γ du sérum humain d'un sujet donné (n° 1 ci-dessous). Cette fraction avait été préparée par relargage au sulfate d'ammonium (1/3 de saturation) suivi de chromatographie sur colonne de DEAE cellulose. L'immunsérum de chimpanzé a permis de distinguer les uns des autres les sérums de plusieurs individus de l'espèce humaine au moyen des réactions décrites ci-dessous.

On a mélangé à volume constant des quantités variables d'un sérum humain donné (n° 3 dans les réactions du tableau I) à des volumes égaux de l'immunsérum de chimpanzé (ISC) dans les proportions indiquées sur la première ligne du tableau I. Après avoir débarrassé par centrifugation ces mélanges des précipités, on les a fait réagir (à l'interface, en milieu liquide) avec six sérums humains différents, dilués au 1/10e. Si l'on considère, de la gauche vers la droite, les réactions indiquées sur le tableau par +, ± ou 0, on voit que le premier mélange précipite avec tous les sérums et le dernier avec aucun. Mais on remarque surtout que chacun des mélanges intermédiaires permet de séparer les six sérums en deux classes : ceux qu'il précipite et ceux qu'il ne précipite pas, et que ce classement varie d'un mélange à l'autre. Il est naturel d'attribuer les différences de comportement de ces six sérums à des spécificités allotypiques portées par les

globulines γ de certains d'entre eux. On a classé, dans la première colonne du tableau I, les différents sérums selon l'ordre dans lequel les mélanges ISC-sérum n° 3 cessent de précipiter avec eux. Si l'on remplace le sérum qu'on mélange à l'ISC par le sérum n° 1 (celui de l'individu qui a fourni le matériel immunisant), cet ordre n'est pas sensiblement modifié. Il semblerait indiquer, en quelque sorte, une similitude croissante avec le sérum humain immunisant. Encore ne faut-il pas oublier que la similitude (ou les différences) qui interviennent dans ces réactions ne peuvent concerner que les éléments de la spécificité antigénique du matériel immunisant avec lesquels peuvent réagir les anticorps que l'animal immunisé est capable d'élaborer. La zone d'équivalence s'étend, sur le tableau I, du premier des mélanges qui ne précipitent pas le sérum n° 3 (1,5/1024) jusqu'au dernier mélange qui ne précipite pas l'ISC (1/128). Si, dans les mélanges avec l'ISC, on remplace le sérum n° 3 par le sérum n° 1, la zone d'équivalence est beaucoup moins étendue (de 1/64 à 1,5/64). L'étendue de la zone d'équivalence paraît se présenter comme plus grande si la similitude entre la globuline γ du matériel immunisant et celle du sérum qu'on a mélangé à l'ISC est plus lointaine. La nécessité d'économiser l'ISC en vue des réactions ultérieures n'a pas permis d'entreprendre ces réactions sous une forme quantitative plus précise.

TABLEAU I.

Réaction des liquides surnageants.	Rapports sérum n° 3/ISC dans les mélanges										
	$\frac{1,5}{2048}$.	$\frac{1}{1024}$.	$\frac{1,5}{1024}$.	$\frac{1}{512}$.	$\frac{1,5}{512}$.	$\frac{1}{256}$.	$\frac{1,5}{256}$.	$\frac{1}{128}$.	$\frac{1,5}{128}$.	$\frac{1}{64}$.	$\frac{1,5}{64}$.
Avec les sérums humains :											
n° 7	±	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
n° 3	±	±	o	o	o	o	o	o	o	o	o
n° 12	±	±	±	±	±	o	o	o	o	o	o
n° 11	+	+	+	+	+	+	±	±	o	o	o
n° 1	+	+	+	+	+	+	+	+	±	±	o
n° 10	+	+	+	+	+	+	+	+	±	±	o
Avec l'ISC	o	o	o	o	o	o	o	o	±	+	+

A la suite de plusieurs séries de réactions analogues à celles du tableau I, on a choisi quatre modes d'épuisement de l'ISC : par deux doses différentes du sérum n° 3 (1,5/1024 et 1,5/128 pour 1 ml d'ISC) et par une dose de chacun des deux sérums n° 7 (1,5/512) et n° 12 (1/128). On a fait réagir les liquides surnageants de ces quatre épuisements avec 20 sérums d'individus différents, dilués au 1/10[e] (réactions à l'interface en milieu liquide). Les résultats de ces réactions figurent au tableau II. On y voit que 17 sérums se répartissent en cinq classes (A, dont font partie les sérums n[os] 1 et 10, B, C, D, E) auxquelles s'ajoutent deux classes moins différentes de l'une ou l'autre des cinq premières. Il est vraisemblable qu'une analyse plus poussée encore des réactions du même ISC serait susceptible de conduire à observer des différences plus subtiles entre sérums humains.

TABLEAU II.

Classification de 20 sérums humains selon leur réaction avec les liquides surnageants de quatre épuisements de l'ISC.

ISC épuisé.	A (11).	B (2), nos 3 et 7.	C (2).	D (1).	E (1), no 12.	A' (2), nos 11 et 13.	D' (1).
Par le sérum :							
no 3, 1,5/1024.....	+	o	±	+	±	+	+
no 3, 1,5/128......	+	o	o	o	o	±	o
no 12, 1,5/512......	+	o	o	+	±	+	+
no 11, 1/128........	+	o	o	+	o	+	±

Ces résultats ont été obtenus au moyen de l'immunisation d'un seul animal par une préparation de globulines γ d'un seul sérum humain. Il serait évidemment souhaitable qu'on puisse immuniser d'autres chimpanzés par des préparations provenant d'autres individus de l'espèce humaine.

Du fait que l'immunsérum qui a servi dans ce travail n'a pas été obtenu, comme dans l'analyse de l'allotypie chez le Lapin, à la suite d'une iso-immunisation, il résulte que les réactions des allotypes de la globuline γ humaine avec l'ISC sont des réactions croisées, ce qui explique certains caractères de ces réactions. Il est cependant vraisemblable que ce qu'on sait de l'allotypie des globulines γ du lapin servira utilement à guider l'interprétation des résultats obtenus chez l'Homme.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) J. OUDIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2489.

(2) J. OUDIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2606; 250, 1960, p. 770; 254, 1962, p. 2877; *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 107 et 125; S. DRAY, S. DUBISKI, A. KELUS, E. S. LENNOX et J. OUDIN, *Nature* (sous presse).

(3) J. OUDIN, *Symposium sur la structure des protéines*, Paris, 1957, p. 298; *Rev. franç. études clin. biol.*, 7, 1962, p. 131; B. BENACERRAF et P. G. H. GELL, *Nature*, 189, 1961, p. 586; A. KELUS et J. K. MOOR-JANKOWSKI, *Nature*, 191, 1961, p. 1405.

(4) A. C. ALLISON et B. S. BLUMBERG, *Lancet*, 1961, p. 634.

(5) J. OUDIN, Résultats inédits.

(6) A. M. PAPPENHEIMER Jr., Communication personnelle.

(*Institut Pasteur, Service d'Immunochimie analytique, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1962.

Collection « *Technique de base* », publiée sous la direction de RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE. *Techniques d'analyse en microbiologie du sol*, par JACQUES POCHON et PIERRE TARDIEUX. *Hémostase et coagulation* (*Techniques usuelles*), par PIERRE CROIZAT, JEAN FAVRE-GILLY et JEAN-PAUL THOUVEREZ. Saint-Mandé, Éditions de la Tourelle, 1962; 2 fasc. 15,5 cm (présenté par M. RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE).

Table de log (*log* N), par GASTON FAYET, in *Chiffres* 4, 1961, 1 extrait 24 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de PAUL PASCAL. Tome XX, Premier fascicule. *Alliages métalliques*, par PAUL PASCAL, MARCEL OSWALD, HUBERT FORESTIER, R. CHEVIGNY, M. CROUTZEILLES, M. HARDOUIN. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 26 cm.

Matrices du second degré et normes générales en analyse numérique linéaire, par NOËL GASTINEL. Thèse. Grenoble, Faculté des sciences, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Collection universitaire de mathématiques. Exposé moderne des mathématiques élémentaires, par LUCIENNE FÉLIX. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

L'oxydation des métaux. Tome I. *Processus fondamentaux*, sous la direction de JACQUES BÉNARD avec la collaboration de J. BARDOLLE, F. BOUILLON, M. CAGNET, J. MOREAU, G. VALENSI. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Prostranstvo-vremja i materija (Espace-temps et matière. Aperçu élémentaire de a théorie contemporaine de la relativité), par A. Z. PETROV. Université de Kazan, 1961; 1 fasc. 22 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de quelques synthèses de colorants thiazyniques et indaminiques amorcées par les rayonnements ionisants*, par SERGE BALESTIC. Thèse. Rapport C. E. A. n° 1991. *L'or-198 et le rose Bengale marqué à l'iode-131 dans le diagnostic des affections hépatovésiculaires*, par JUSTIN MANAMBELONA RAZAFIMALAZA. Thèse. Rapport C. E. A. n° 1994. *Microscopie à haute température*, par PIERRE ROUSSEAU. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2082. *Contribution à l'étude d'une méthode de mesure continue de l'effet isotopique. Recherche d'un effet isotopique dans la réduction de l'oxyde cuivreux par le mélange* $^{12}CO-^{14}CO$, par JACQUES RICHARD. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2120. *Propriétés chimiques de quelques éléments dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu*, par ROGER MOLINA. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2125. *Contribution à l'étude des réactions* $\Pi^- + P \rightarrow \Pi^0 + n$ et $\Pi^- + P \rightarrow \Pi^0 + \Pi^0 + n$ *aux énergies des maximums de la section efficace totale de l'interaction* Π^- *nucléon dans l'état de spin isobarique* $t = 1/2$, par RENÉ TURLAY. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2136. *Nouveaux aspects de l'excitation nucléaire par diffusion de particules alpha*, par JEAN SANDINOS. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2146. *Mesure de sections efficaces de photoproduction de neutrons en valeurs absolue*, par C. SCHUHL. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2148. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1962; 8 fasc. 27 cm.

Cursos y seminarios de matematica. fasc. 5. *Teoria constructiva de funcionis,* par JEAN-PIERRE KAHANE. Fasc. 6. *Algebras de convolucion de sucesiones, funciones y medidas sumables,* por JEAN-PIERRE KAHANE. Universitad de Buenos Aires, 1961; 2 fasc. 27 cm.

Publicaciones del Laboratorio de geologia. Universidad de Granada N. B. 32 bis : *Paul Fallot,* por JOSÉ-MARIA FONTBOTÉ (en langue espagnole); série B nº 33 bis : *Paul Fallot* (1889-1960), por JOSÉ-MARIA FONTBOTÉ (en langue espagnole); série B nº 34 : *Observations sur le lias de la Sierra Elvira* (Province de Grenade, Espagne), par ASUNCION LINARES et RENÉ MOUTERDE (en langue française). Madrid, 1961, 2 extraits 24 cm et 1 extrait 27 cm.

Id. série B nº 33 : *Estudios sobre las series de Sierra Nevada y de La Llamada mischungszone,* por PAUL FALLOT, ANNE FAURE-MURET, JOSÉ-MARIA FONTBOTÉ y LUIS SOLÉ SABARIS. Extrait de *Boletin del Instituto geologico y minero de España,* Tome LXXI, Madrid 1961; 1 vol. 23,5 cm.

Nature, vol. 144, 1939 : β *Spectrum of actinium K,* by MARGUERITE PEREY, MARCEL LECOIN; 1 feuille 21 cm.

Cahiers de physique, nº 20, 1944 : *Sur le rayonnement* β *de l'actinium,* par MARCEL LECOIN et MARGUERITE PEREY. nº 26, 1944 : *Sur le rayonnement gamma de l'actinium et de l'actinium K,* par MARCEL LECOIN, MARGUERITE PEREY, TSIEN SAN-TSIANG; 2 extraits 24 cm.

L'élément 87 : *actinium K,* par MARGUERITE PEREY. Thèse. Paris, Société de chimie physique, 1946; 1 fasc. 26 cm.

Méthodes chimiques et physiques de marquage en biologie, par MARGUERITE PEREY, in *Ann. biol.,* Tome XXIV, fasc. 1, 1948; 1 fasc. 25 cm.

Journal de physique 1939 : *Sur le rayonnement du radioélément* AcK, par MARGUERITE PEREY et MARCEL LECOIN. *Contribution à l'étude du rayonnement* β *des radioéléments artificiels,* par MARGUERITE PEREY. 1947 : *Pouvoir émanateur de composés de lanthane actinifère,* par MARGUERITE PEREY. 3 extraits 27 cm.

Journal de physique et le Radium. série VII, Tome X, nº 10, 1939 : *L'élément* 87 : AcK *dérivé de l'actinium,* par MARGUERITE PEREY. Série VIII, Tome X, nº 2, 1949 : *Sur le rayonnement* β *du mésothorium* I *et du mésothorium* II, par MARCEL LECOIN, MARGUERITE PEREY et JEAN TEILLAC. Série VIII, Tome X, 1949 : *Étude des rayonnements* γ *et du* X *du mésothorium* I *et du mésothorium* II, par MARCEL LECOIN, MARGUERITE PEREY et MICHEL RIOU. Tome XI, 1950 : *Sur les rayonnements* β *et* γ *de l'actinium et de l'actinium K,* par MARCEL LECOIN, MARGUERITE PEREY, MICHEL RIOU et JEAN TEILLAC. Tome XVII, 1956 : *Sur la descendance de l'actinium K* : $^{223}_{87}F_2$ par MARGUERITE PEREY, J. P. ADLOFF. 5 extraits 27 cm.

Journal de Chimie Physique, Tome XLVI, 1949, nºs 5-6 : *Mesure de l'actinium,* par MARCEL LECOIN, MARGUERITE PEREY, A. POMPEI; nºs 9-10 : *Nouvelle méthode de fractionnement des terres rares actinifères,* par MARGUERITE PEREY; 2 extraits 27 cm.

Bulletin de la Société chimique de France. 5ᵉ série, Tome XVIII, 1951 : *Le francium : élément* 87, par MARGUERITE PEREY. Paris, Masson, 1951; 1 extrait 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AOÛT 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

CORRESPONDANCE.

M. **GEORGES POMPIDOU** adresse des condoléances à l'occasion du décès de M. le duc *Armand de Gramont.*

L'académie est informée du 16e **ANNUAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL CANCER RESEARCH**, qui se tiendra à Houston, Texas, du 20 au 22 février 1963, sous les auspices de l'« University of Texas, M. D. Anderson Hospital an Tumor Institute ».

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

ROQUE G. CARRANZA, LUIS M. FREDIANI. *Aplicaciones del Algebra moderna a la inferencia estadistica.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROCHIMIE. — *Spectres Raman et d'absorption infrarouge des produits d'ozonations quantitatives des anétholes cis et trans.* Note (*) de M. **Émile Briner**, Mme **Colette Christol**, MM. **Henri Christol** et **Sándor Fliszár**.

L'étude des spectres infrarouges et Raman montre que l'ozonation des anétholes cis et trans donne naissance à la fois à un ozonide (bande infrarouge à 1100 cm^{-1}) et à deux aldéhydes : aldéhyde anisique (bande infrarouge et raie Raman carbonyles vers 1700 cm^{-1}) et acétaldéhyde (bande carbonyle à 1725-1720 cm^{-1}). Toutefois dans la région de 1100-1000 cm^{-1}, où les ozonides présentent une forte bande infrarouge, on ne relève aucune raie Raman (ce qui permet de penser que la liaison ozonique est inactive en Raman). Les productions, tant des deux aldéhydes que de l'ozonide, diffèrent sensiblement dans l'ozonation des anétholes cis et trans.

Dans ce travail nous avons déterminé les spectres d'absorption infrarouge et les spectres Raman de solutions ozonées d'anétholes cis et trans [1] dans CCl_4.

L'ozonation de ces solutions avait déjà donné lieu à une étude quantitative [2] qui, associant les mesures d'absorption infrarouge à des dosages chimiques, avait montré, qu'à côté d'un ozonide [3], se formaient les aldéhydes anisique et acétique dans des proportions données.

Comme dans des études récentes [4], nous avons limité la confrontation des spectres à deux régions spécialement intéressantes : 1730-1600 cm^{-1} et 1160-1000 cm^{-1}.

Dans la première se trouvent notamment les fréquences de la vibration de valence du groupe carbonyle des aldéhydes engendrés par l'ozonation, vibration active en infrarouge et en Raman. Dans la seconde se manifeste en infrarouge, entre 1100 et 1000 cm^{-1}, une forte bande due à l'ozonide et caractéristique de la liaison ozonique. En Raman, les recherches précédentes [4] n'ont mis en évidence aucune raie dans cette région; ce qui nous a amenés à penser que la vibration ozonique était inactive.

Il était donc indiqué de procéder à des confrontations des spectres infrarouges et Raman des produits d'ozonation des deux anétholes dans ces régions spectrales.

Conditions des ozonations quantitatives. — Pour comparer valablement les spectres infrarouges et Raman des produits d'ozonation des oléfines, il importe d'examiner des systèmes parvenus à des états à peu près identiques d'avancement de la réaction d'ozonation. La grandeur utilisée à cet effet est le degré d'ozonation, défini comme étant le rapport

en pour-cent du nombre de millimoles d'ozones consommé au nombre de millimoles d'oléfine soumise à l'ozonation. De façon générale, on a intérêt à ne pas trop élever le degré d'ozonation pour éviter l'intervention de réactions autres que l'attaque par l'ozone de la double liaison éthylénique.

Dans la confrontation des spectres infrarouges et Raman, l'expérience des travaux précédents [4] a montré que les conditions à réaliser ne sont pas les mêmes pour les deux types de spectres. En effet, les bandes d'absorption infrarouge des produits d'ozonations sont déjà fortes à des concentrations relativement faibles de ces produits; alors que les raies Raman exigent, pour être suffisamment marquées, des concentrations plus élevées. Il faut donc ajuster en conséquence les facteurs dont dépend le degré d'ozonation, soit : la concentration et le volume de la solution, la teneur en O_3 du gaz d'ozonation (O_2-O_3), le débit de ce gaz et la durée de l'ozonation.

Voici les conditions, répondant au degré d'ozonation 70 %, réalisées pour l'examen, en infrarouge et en Raman, des solutions ozonées des deux anétholes :

En infrarouge concentration de la solution de départ, 0,2 M; volume, 20 ml; durée d'ozonation, pour le cis 30 mn, pour le trans 35 mn.

En Raman, concentration de départ, 0,5 M; volume 10 ml; durée d'ozonation, pour le cis 40 mn, pour le trans 45 mn.

Les autres conditions sont pratiquement les mêmes pour les deux types de spectres : teneur en O_3 du gaz, 1,1-1, 2 %; débit, 10 l-h; température d'ozonation, 0°.

En opérant ainsi, les concentrations (évaluées d'après l'ozone consommé) des produits d'ozonation des solutions examinées en Raman pourraient être, à peu de chose près, le double de celles examinées en infrarouge; ce serait notamment le cas pour la production d'un ozonide.

Résultats. — Ils sont représentés dans la figure 1, où les spectres I et II se rapportent respectivement aux solutions *avant* et *après* l'ozonation.

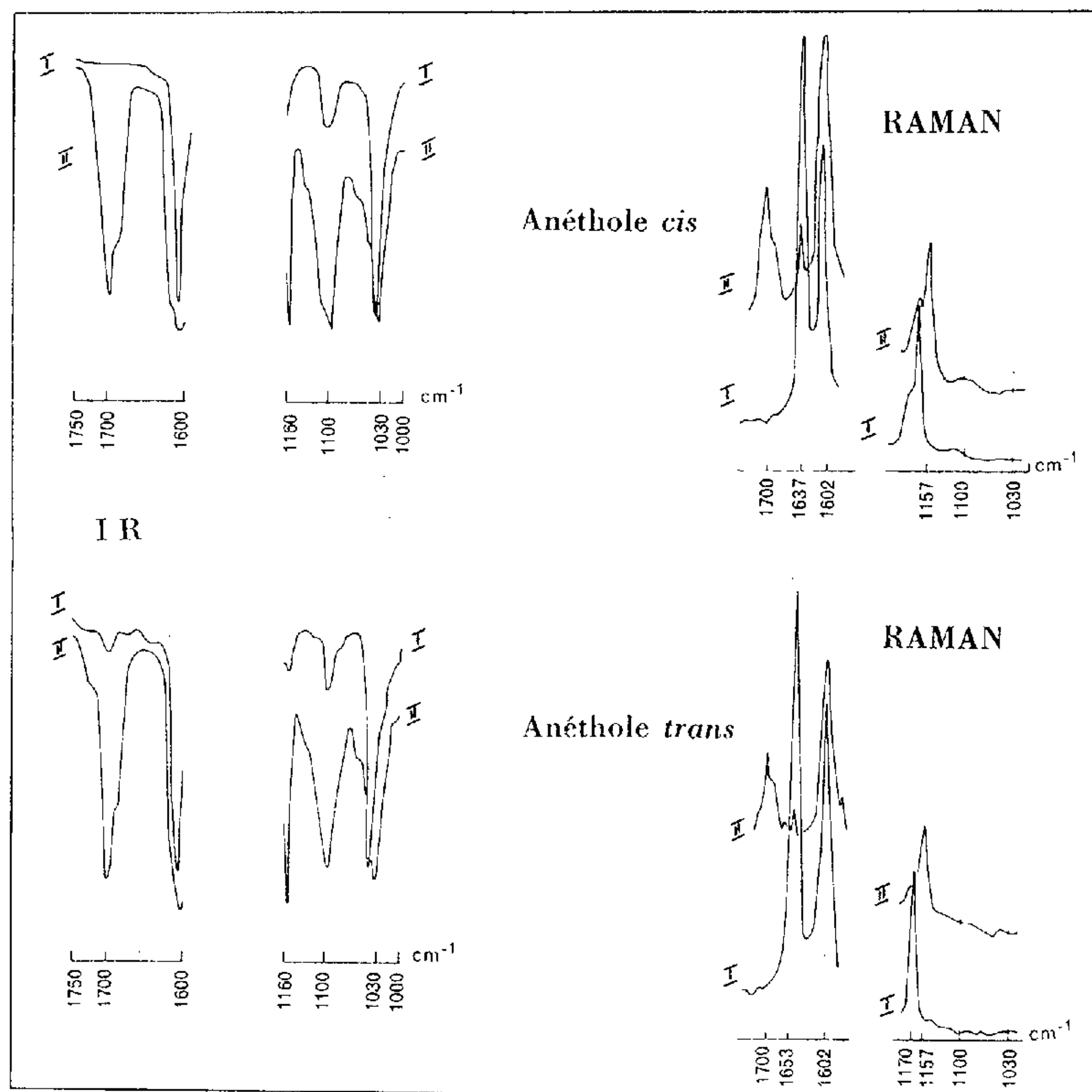


Fig. 1.

Spectre de l'aldéhyde anisique dans les deux régions considérées :

Infrarouge, solution 0,2 M *dans* CCl_4 : 1 700 cm^{-1}, bande carbonyle F; 1 600 cm^{-1}, bande benzénique F; 1 155 cm^{-1}, F; 1 100 cm^{-1}, f; 1 028 cm^{-1}, m.

Raman, solution 0,15 M *dans* CCl_4 : 1 700 cm^{-1}, raie carbonyle F; 1 602 cm^{-1}, raie benzénique F; 1 157 cm^{-1}, m.

Commentaire. — En infrarouge : Les résultats confirment entièrement ceux trouvés dans le travail précité (2). L'ozonation fait apparaître à 1 700 cm^{-1} une bande carbonyle F, attestant la production de l'aldéhyde anisique. L'intensité de la bande du trans est un peu supérieure à celle de la bande du cis; d'après les densités optiques, la production d'aldéhyde anisique est de 10 à 12 % plus élevée dans l'ozonation du trans que dans celle du cis. (En ce qui concerne l'acétaldéhyde, *voir* plus loin.)

A 1 100 cm^{-1}, l'ozonation donne lieu, pour le cis et le trans, à une forte bande attribuable à un ozonide. Les mesures des densités optiques de cette bande (compte tenu de celle se rapportant à la bande f, à 1 100 cm^{-1}, de l'aldéhyde anisique) montrent que la production de l'ozonide est un peu plus forte dans l'ozonation du cis que dans celle du trans, inversement à ce qui a été constaté pour la production de l'aldéhyde anisique.

En Raman : Comme nous l'avons relevé dans nos précédentes recherches (4) l'appréciation comparative des raies Raman est beaucoup moins précise que celle des bandes infrarouges, surtout lorsque l'ozonation est déjà avancée.

Avant l'ozonation : La raie de la liaison éthylénique, à 1 637 cm^{-1} pour le cis et à 1 653 cm^{-1} pour le trans, est F; il en est de même pour la raie benzénique à 1 602 cm^{-1} pour les deux isomères. Dans la région de fréquences inférieures, rien à signaler.

Après l'ozonation : Apparition à 1 700 cm^{-1}, pour les deux isomères, d'une raie m; c'est la raie carbonyle caractérisant la production d'aldéhyde anisique. On enregistre une forte diminution de la raie éthylénique, à 1 638 cm^{-1} pour les cis, à 1 653 cm^{-1} pour le trans; cette diminution est due à l'attaque de la liaison éthylénique par l'ozone.

Dans la région 1 100-1 000 cm^{-1} on trouve à 1 157 cm^{-1} une raie f, appartenant à l'aldéhyde anisique formé. Mais dans l'intervalle, limité par les deux droites à 1 100 et 1 000 cm^{-1}, où en infrarouge se manifestent les fortes bandes caractérisant l'ozonide formé, il n'y a aucune raie; alors que l'ozonation a été conduite dans les conditions favorables à un accroissement de concentration de l'ozonide. Cette constatation rejoint donc celle que nous avons faite dans les recherches précédentes (4); à savoir que la vibration, dans la région 1 100-1 000 cm^{-1}, se traduisant en absorption infrarouge par la forte bande caractéristique de la liaison ozonique, est inactive en Raman (5).

Production comparée des aldéhydes anisique et acétique. — Lors de l'ozonation, l'acétaldéhyde, en raison de sa volatilité, est entraîné par le gaz d'ozonation. Pour le dosage,

on opère par absorption dans une solution titrée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Pour l'étude en infrarouge, on le recueille dans $CHCl_3$ à — 30°.

La figure 2 donne les résultats spectraux. La bande carbonyle de l'acétaldéhyde, à 1 725-1 720 cm^{-1}, est deux fois plus intense (ce qui confirme le dosage) dans le cas de l'anéthole trans (I, A) que dans celui du cis (I, B); alors que l'écart n'est que de 10 à 12 % en faveur du trans pour la bande carbonyle de l'aldéhyde anisique à 1 705-1 700 cm^{-1} (II, A par rapport à II, B).

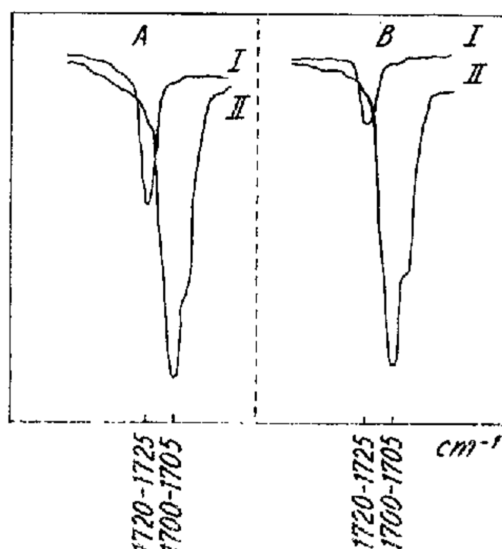


Fig. 2.

Ces données présentent un intérêt pour la connaissance du mécanisme de la formation de l'ozonide.

(*) Séance du 6 août 1962.

(1) Anétholes cis et trans étudiés spectrographiquement en infrarouge par Y. R. Naves et collaborateurs. Y.-R. Naves, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1734; Y.-R. Naves, P. Ardizio et C. Favre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 566; Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 230. A noter que l'anéthole cis n'avait pas encore été obtenu auparavant.

(2) E. Briner et M. Ricca, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 2178.

(3) Sur la production concomitante d'aldéhydes et d'ozonides de nombreuses oléfines, *voir* la bibliographie indiquée dans (2).

(4) E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol et S. Fliszár, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2166; *Helv. Chim. Aact*, 44, 1961, p. 1088 et 45, 1962, p. 87. On trouvera dans ces publications des indications sur le mode opératoire et les appareils utilisés.

(5) Sur ce sujet M. Jean Lecomte nous a fourni de précieuses données.

(*Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Composition et texture des couches minces d'or-silicium.* Note (*) de Mlle **Marguerite Perey**, M. **Stanislas Goldsztaub** et Mlle **Christiane Baltzinger**.

La composition des couches minces d'alliages or-silicium a été déterminée par activation et leur texture étudiée par diffraction électronique.

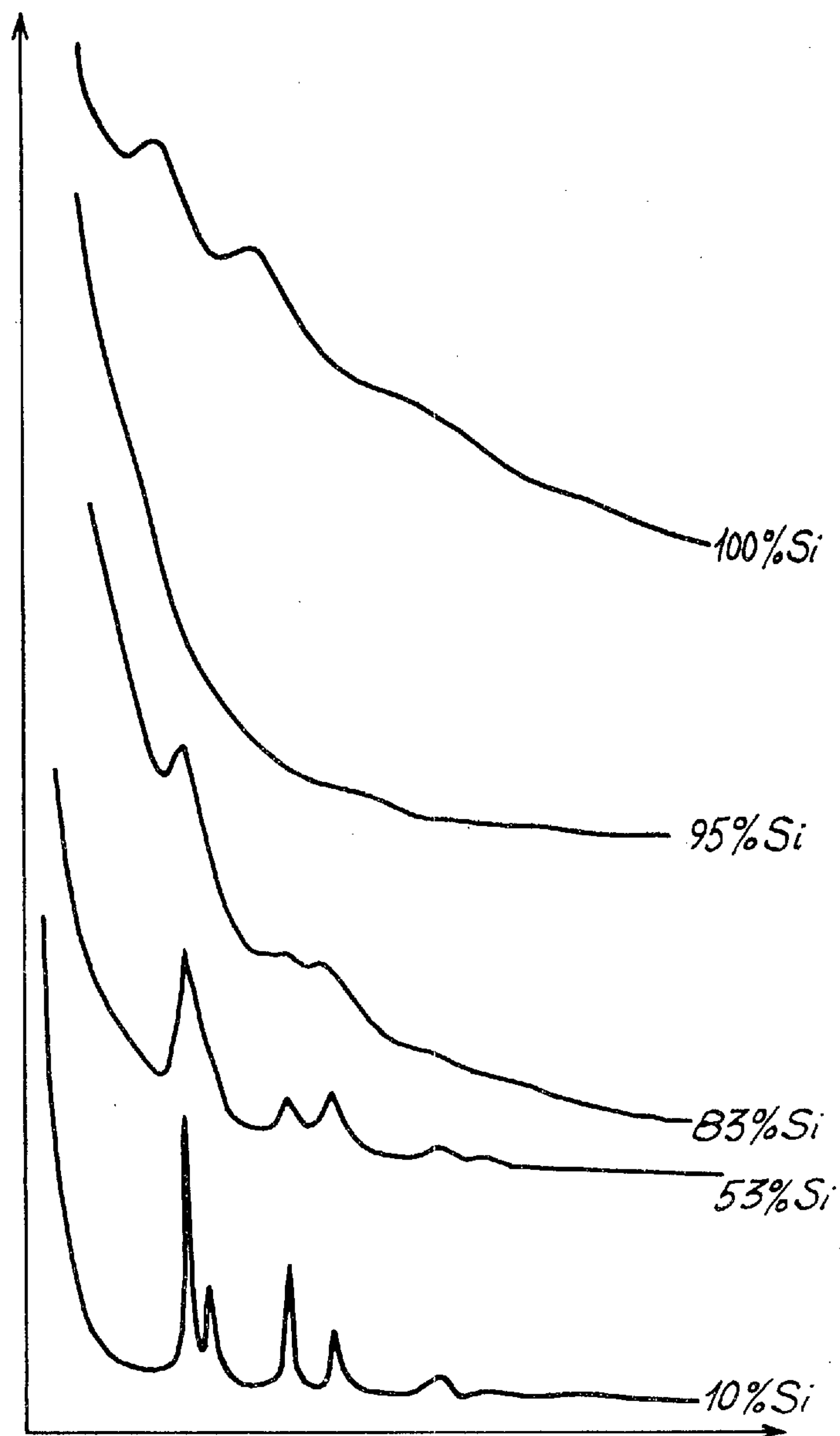
Mitra ([1]) a montré que dans le système platine-carbone on pouvait obtenir, en couches minces, des alliages amorphes dans un très large domaine de concentration. Nous avons cherché d'autres systèmes présentant les mêmes propriétés. D'après Klement, Willens et Duwez ([2]), un alliage d'or-silicium trempé à partir de 1 300°C à la température ordinaire présente une phase amorphe aux rayons X. Nous avons étudié la structure des couches minces obtenues par volatilisation simultanée sous vide de ces deux constituants.

Préparation des échantillons. — La méthode utilisée est celle indiquée par P. Michel ([3]). Dans une enceinte à l'intérieur de laquelle règne une pression de 10^{-5} mm Hg sont vaporisés simultanément les deux constituants; l'or est chauffé à l'aide d'un ruban en molybdène et le silicium à l'aide d'un ruban en tantale.

Les vapeurs métalliques sont recueillies sur une surface convexe placée au-dessus des deux creusets. Sur cette surface nous avons placé symétriquement une pastille en plexiglas de 1,05 cm^2 de surface et un cristal de chlorure de sodium fraîchement clivé. Après volatilisation, le dépôt a été détaché du chlorure de sodium et a été utilisé pour l'étude de sa structure cristalline; le dépôt sur plexiglas a été utilisé pour la détermination de la quantité de matière présente.

Détermination de la composition des alliages. — Nous avons utilisé l'analyse par activation pour déterminer la quantité de matière présente. Par irradiation aux neutrons thermiques le silicium et l'or donnent en particulier les isotopes ^{31}Si et ^{198}Au, tous deux émetteurs β^-. Les mesures de l'activité des échantillons ont été faites à l'aide d'un compteur cloche. On déduit la quantité de matière présente en comparant l'activité de l'échantillon à celle d'un étalon placé dans les mêmes conditions. Le ^{31}Si de période 2,62 h est obtenu avec une section efficace de 0,0037 barns, ^{198}Au de période 2,7 jours avec une section efficace de 96,4 barns; à saturation le rapport des activités spécifiques est de 3.10^{-4}. Pour pouvoir doser le silicium avec suffisamment de précision nous avons volatilisé simultanément l'or inactif et le silicium radioactif, irradié dans des flux de $1,6.10^{13}$ n/cm²/s pendant 22 h. Après dosage du silicium, les échantillons ont été irradiés à nouveau mais dans des flux de $2,4.10^{10}$ n/cm².s pendant 20 mn pour doser l'or.

Préparation des étalons de silicium. — Le silicium volatilisé étant amorphe, nous supposerons que la densité du silicium en couches minces est la même que celle du silicium à l'état massif. Nous déterminerons l'épaisseur des étalons par deux méthodes interférométriques, celle de Scott, Mc Lauchlan, Sennett ([4]) et celle de Nomarski ([5]).



Préparation des étalons d'or ([6]). — Dans le cas de l'or la couche n'est pas continue, la densité de l'or en couches minces n'est plus égale à celle de l'or à l'état massif. Nous avons préparé une solution de concentration connue par dissolution dans l'eau régale d'une quantité pesée d'or, évaporation à sec, et redissolution dans un volume connu d'eau; à l'aide

d'une micropipette graduée et étalonnée on dépose une quantité donnée de cette solution sur un support standard dont l'activation est négligeable dans les conditions de l'expérience.

Texture des dépôts. — L'examen des dépôts a été fait à l'aide d'un microscope électronique OPL et à l'aide d'un appareil à diffraction d'électrons construit au laboratoire.

Selon les échantillons, les dépôts présentaient une masse superficielle comprise entre 4,4 et 159 $\mu g/cm^2$, c'est-à-dire une épaisseur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms; leur composition chimique a été évaluée à 20 % près. La microphotométrie des diagrammes de diffraction d'échantillons contenant 10, 53, 83, 95 et 100 % de silicium en nombre d'atomes est représentée sur la figure.

On remarque tout d'abord que les pics, lorsqu'ils sont présents, correspondent à ceux de l'or pur, ce qui confirme la très faible solubilité du silicium dans l'or. Pour des teneurs en or de l'ordre de 5 % atomique, ce qui correspond à des teneurs de 28 % en poids, les diagrammes ne présentent pas d'anneaux. On peut l'expliquer par la petitesse des cristallites d'or dispersés dans la couche de silicium amorphe. Ces cristallites croissent avec la teneur en or et donnent des diagrammes de plus en plus nets. Ces couches sont assez instables et recristallisent facilement au cours de l'observation aux électrons, aussi faut-il opérer assez rapidement.

(*) Séance du 6 août 1962.

(1) S. N. Mitra, *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.*, 82, 1959, p. 34.
(2) W. Klement, R. H. Willens et P. Duwez, *Nature*, 187, 1960, p. 869-870.
(3) P. Michel, *Thèse Ing.-Docteur*, Strasbourg, 1953.
(4) G. D. Scott, T. A. Mc Lauchlan et R. S. Sennett, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 843-846.
(5) G. Nomarski, *Interféromètre pour la détermination des caractéristiques des couches minces*, C.N.R.S., Institut d'optique théorique et appliquée, 1960.
(6) C. Baltzinger, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1957.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg,*
Département de Chimie nucléaire,
Laboratoire de Minéralogie, Strasbourg.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Composantes invariantes des représentations de variétés en variétés.* Note de M. **Joseph Weier**, transmise par M. Henri Villat.

Soient M, N des variétés orientées closes compactes avec dim $M = m$, dim $N = n$ et $d = m - n > 0$. Soient r_i^α $(i = 1, 2, \ldots)$ et s_i^α $(i = 1, 2, \ldots)$ des bases d'homologie à α dimensions de M resp. N. Alors, théorème bien connu, les

$$r_i^{d-\alpha} \times S_j^\alpha \qquad (\alpha = 0, 1, \ldots, d;\ i, j = 1, 2, \ldots)$$

forment une base d'homologie à d dimensions de $M \times N$. L'indice α étant fixe, les combinaisons linéaires des $r_i^{d-\alpha} \times s_j^\alpha$ $(i, j = 1, 2, \ldots)$ forment un sous-groupe, $H_{d,\alpha}(M \times N)$, du groupe d'homologie $H_d(M \times N)$ du $M \times N$.

Soient maintenant $f, g : M \to N$ des représentations continues. On peut supposer que l'ensemble des coïncidences de (f, g) soit un polyèdre fini, C, à d dimensions. Décomposant simplicialement le polyèdre C et munissant tout d-simplexe c_i orienté de C, d'une multiplicité ζ_i par rapport à (f, g), on obtient un cycle $z = \zeta_i c_i$ qui, comme M. W. Franz, l'a prouvé (1), se décompose en des sous-cycles

$$z_\alpha \quad (\alpha = 0, 1, \ldots, d)$$

correspondant resp. aux sous-groupes $H_{d,\alpha}(M \times N)$. Bien entendu, à tout point p de C, on doit faire correspondre le point $p \times f(p) = p \times g(p)$ en $M \times N$.

De plus, soit f' une représentation homotope à f de manière que l'ensemble des coïncidences de (f, f') soit un polyèdre fini à d dimensions, D. Soit x le cycle appartenant à (D, f, f') et défini comme z. Soit g' une représentation homotope à g et y le d-cycle appartenant à (g, g') et défini comme x et z.

Supposons d'abord $m = 2d$. Alors le cycle d'intersection $z_\alpha \cap (x + y)$ se compose d'un nombre fini de points

$$p_{\alpha\beta} \quad (\beta = 1, 2, \ldots)$$

dont chacun possède une multiplicité d'intersection, $\pi_{\alpha\beta}$. En généralisation d'une définition célèbre de M. J. Nielsen [*voir* par exemple (2)], les $p_{\alpha\beta}$ se décomposent comme suit en des classes. L'indice α étant fixe, les points $p_{\alpha\beta}$ et $p_{\alpha\gamma}$ appartiennent à la même classe de Nielsen s'il existe un ensemble ouvert, V, en M avec

$$p_{\alpha\beta} \in V, \qquad p_{\alpha\gamma} \in V, \qquad p_{\lambda\mu} \notin \bar{V} \quad \text{autrement,}$$

jouissant de la propriété : on peut, sans changement en $M - V$, déformer les représentations f, f', g, g' en des représentations $f^{\star}$, $f'^{\star}$, $g^{\star}$ et $g'^{\star}$ de sorte que tout au plus un seul point de

$$z_{\alpha}^{\star} \cap (x^{\star} + y^{\star})$$

soit situé en V, où les cycles $x^{\star}$, $y^{\star}$ et $z_{\alpha}^{\star}$ sont définis comme x, y, z_{α}.

De cette manière les points $p_{\alpha\beta}$ ($\beta = 1, 2, \ldots$) se rangent en des classes $p_{\alpha N \sigma}$, les points $p_{\alpha N \sigma}$ ($\sigma = 1, 2, \ldots$) appartenant à la même classe $Q_{\alpha N}$. Soit

$$\pi(Q_{\alpha N}) = \sum_{\sigma} \pi(p_{\alpha N \sigma}).$$

Alors on a le théorème suivant : *Si parmi les nombres* $\pi(Q_{\alpha N})$, $\alpha = 0, 1, \ldots, d$, $N = 1, 2, \ldots$, *se trouve au moins un nombre différent de zéro, alors l'équation*

$$F(p) = G(p)$$

possède au moins une solution, quelle que soient la représentation F *homotope à* f, *et la représentation* G *homotope à* g.

La restriction $m = 2d$ n'est pas essentielle. Pour toutes les paires de dimensions (m, n) avec $2d > m$, on obtient, au lieu des o-cycles $p_{\alpha\beta}$, des cycles à $2d - m$ dimensions qui, pour leur part, fournissent des conditions nécessaires pour qu'il existe des solutions de l'équation $F(p) = G(p)$. Le choix spécial des bases (r_i^{α}) et (s_i^{α}) reste sans effet par rapport aux conditions sus-nommées. En renonçant aux propriétés des variétés M et N d'être orientables et closes, nos résultats ne changeraient pas beaucoup, tandis que le remplacement des variétés compactes par des variétés ouvertes conduirait à des résultats essentiellement nouveaux.

(1) *Archiv der Mathem.*, 10, 1959, p. 34.
(2) *Acta Math.*, 50, 1927, p. 189.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Distributions aléatoires indéfiniment divisibles sur les groupes compacts.* Note de M. **Henri Carnal**, présentée par M. Jean Leray.

La plupart des travaux sur les distributions indéfiniment divisibles dans les groupes topologiques se limitent au cas particulier des groupes abéliens. Il est cependant possible, sans modifier considérablement les démonstrations, de prouver plusieurs de ces théorèmes pour les groupes compacts les plus généraux.

Soient Z l'ensemble des distributions aléatoires sur G compact, e_H la mesure de Haar sur un sous-groupe compact H et

$$B = \{\mu;\ \exists\ \mu_n \in Z \text{ tel que } \mu_n^{\star n} = \mu;\ n = 1, 2, \ldots\},$$
$$Z_H = \{\mu;\ \mu \in Z,\ e_H \star \mu = \mu \star e_H = \mu\}.$$

Une distribution de Poisson est, par définition, de la forme

$$\exp_H[c(\mu - e_H)] = \exp_H(\nu) = e_H + \nu + \frac{\nu^{\star 2}}{2!} + \ldots \qquad (\mu \in Z_H;\ c \geqq 0).$$

Nous avons obtenu les résultats suivants, la topologie considérée dans Z étant la topologie faible :

Théorème 1. — $\mu \in Z$ *est une distribution de Poisson si et seulement s'il existe des* $\mu_n \in Z_H$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *tels que : a.* $\mu_n^{\star n} = \mu$; *b. pour un* $n_0 \geqq 1$ *et un* $x \in G\, \mu_{n_0}(Hx) > \sqrt{1/2}$; *c.* $\limsup_{n \to \infty} \mu_n(H) > 0$.

Théorème 2. — *Si* G *est un groupe de Lie ou un groupe complètement non connexe,* $\mu \in B$, *il existe un sous-groupe compact* H *de* G *et un demi-groupe* $\{\mu_t \in Z_H;\ t$ *réel,* $t > 0\}$ *tel que* $\mu_1 = \mu$, $\mu_s \star \mu_t = \mu_{s+t}$ *et* $\mu_t \Rightarrow e_H (t \to 0)$. *Pour le cas des groupes de Lie, il est alors possible d'appliquer les formules de Hunt.*

Théorème 3. — *Pour tout* G *compact, les distributions qui se laissent insérer dans de tels demi-groupes sont denses dans* B.

Corollaire. — *Pour tout* G *compact, les distributions de Poisson sont denses dans* B.

Une distribution μ sur un groupe de Lie compact G est appelée normale si elle est définie par

$$M(\mu) = \int_G M(x)\, d\mu(x) = \exp\Big[\sum a_i X_i M(e) + \sum a_{ij} X_i X_j M(e)\Big]$$

pour toute représentation $x \to M(x)$ de degré fini de G, les a_i étant des nombres réels et (a_{ij}) une matrice symétrique, définie semi-positive et non nulle. Une distribution $\mu \in B$ sur un groupe compact G est appelée proprement normale si toutes les distributions μ_M, projections de μ par les représentations irréductibles non triviales $x \to M(x)$ sur les groupes de Lie $G_M = \{M(x);\ x \in G\}$, sont normales.

THÉORÈME 4. — *Il existe des distributions proprement normales sur* G *si et seulement si* G *est connexe.*

Si exp $[-t\mathrm{A}(\mathrm{M})] = \mathrm{M}(\mu_t)$ détermine un demi-groupe de distributions aléatoires sur G et si $\rho(\mathrm{B})$ est une mesure positive sur les ensemble de Borel de $\mathrm{R}_+ = \{y;\ 0 < y < \infty\}$, on peut définir

$$\mathrm{A}'(\mathrm{M}) = c\,\mathrm{A}(\mathrm{M}) + \int_{0+}^{\infty} (\mathrm{E} - \exp[-y\,\mathrm{A}(\mathrm{M})])\, d\rho(y),$$

$$c \geqq 0; \qquad \int_{0+}^{1} y\, d\rho(y) < \infty; \qquad \int_{1+}^{\infty} d\rho(y) < \infty.$$

Il existe un demi-groupe $\{\mu'_s\} \subset \mathrm{Z}$ tel que $\mathrm{M}(\mu'_s) = \exp[-s\mathrm{A}'(\mathrm{M})]$.

THÉORÈME 5. — *Si les distributions du demi-groupe* $\{\mu'_s\}$ *sont normales ou proprement normales* (*il suffit de supposer que l'une d'entre elles a cette propriété*), *on a* $\mathrm{A}'(\mathrm{M}) = c\mathrm{A}(\mathrm{M})$, *c'est-à-dire* $\mu'_s = \mu_{cs} (c > 0)$.

Les théorèmes 1 et 4 ont été prouvés dans le cas abélien par K. Urbanik (*Coll. Math.*, 1958 et *Studia Math.*, 1960), th. 2 et 3 par B. M. Kloss (*Teorija Werojatn. Prim.*, 1961), th. 5 par S. Bochner (*Harmonic analysis and the theory of probability*).

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Sur les équations du problème plan de la théorie de l'élasticité en coordonnées curvilignes quelconques.* Note de M. **Petre P. Teodorescu**, transmise par M. Henri Villat.

On présente une forme nouvelle des équations du problème plan de l'élasticité en coordonnées curvilignes quelconques.

Les équations de la théorie de l'élasticité en coordonnées curvilignes quelconques ont été étudiées jusqu'à présent à l'aide du calcul tensoriel ([1]). Nous allons donner dans ce qui va suivre une forme nouvelle de ces équations, pour le cas particulier du problème plan, en utilisant surtout les propriétés géométriques des lignes de coordonnées.

Soit un système de coordonnées curvilignes quelconques, donné par les fonctions $\xi = \xi(x, y)$, $\eta = \eta(x, y)$ de la classe C^4, et soit s_ξ, s_η les coordonnées curvilignes au long des lignes de coordonnées $\eta = \text{Cte}$, respectivement $\xi = \text{Cte}$. L'angle $\omega = \omega(s_\xi, s_\eta)$ des deux familles de lignes de coordonnées est donné par

$$\omega = \beta - \alpha, \tag{1}$$

où $\alpha = \alpha(s_\xi, s_\eta)$ et $\beta = \beta(s_\xi, s_\eta)$ sont les angles que font les tangentes aux lignes de coordonnées $\eta = \text{Cte}$, respectivement $\xi = \text{Cte}$ avec l'axe Ox. La variation de ces angles au long des lignes de coordonnées $\eta = \text{Cte}$, respectivement $\xi = \text{Cte}$ peut être exprimée par les relations

$$\frac{\partial \alpha}{\partial s_\xi} = -\frac{1}{\rho_\xi}, \qquad \frac{\partial \beta}{\partial s_\eta} = \frac{1}{\rho_\eta}, \tag{2}$$

où ρ_ξ, ρ_η sont les rayons de courbure. De même, on obtient la variation des angles α et β au long des lignes $\xi = \text{Cte}$, respectivement $\eta = \text{Cte}$ sous la forme

$$\frac{\partial \alpha}{\partial s_\eta} = \frac{1}{\rho'_\eta}, \qquad \frac{\partial \beta}{\partial s_\xi} = -\frac{1}{\rho'_\xi}, \tag{3}$$

où ρ'_ξ, ρ'_η sont des rayons qui coïncident avec les rayons de courbure dans le cas des coordonnées curvilignes isogonales ($\omega = \text{Cte}$).

Soient σ_ξ et $\tau_{\xi\eta}$ la tension normale, respectivement la tension tangentielle, correspondant à un élément de la ligne de coordonnées $\xi = \text{Cte}$; d'une manière analogue on introduit les tensions σ_η et $\tau_{\eta\xi}$. Pour des coordonnées non orthogonales le tenseur tension n'est pas symétrique et l'on a la relation

$$\tau_{\xi\eta} - \tau_{\eta\xi} = (\sigma_\xi - \sigma_\eta)\cot g\,\omega. \tag{4}$$

Les équations d'équilibre ont la forme

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \sigma_\xi}{\partial s_\xi} + \sin\omega \frac{\partial \tau_{\eta\xi}}{\partial s_\eta} - \cos\omega \frac{\partial \sigma_\eta}{\partial s_\eta} + \frac{\operatorname{cosec}\omega}{\rho'_\eta}(\sigma_\xi - \sigma_\eta) + \frac{2}{\rho_\xi}\tau_{\xi\eta} + \Xi \sin^2\omega = 0, \\ &\sin\omega \frac{\partial \tau_{\xi\eta}}{\partial s_\xi} - \cos\omega \frac{\partial \sigma_\xi}{\partial s_\xi} + \frac{\partial \sigma_\eta}{\partial s_\eta} - \frac{\operatorname{cosec}\omega}{\rho'_\xi}(\sigma_\xi - \sigma_\eta) + \frac{2}{\rho_\eta}\tau_{\eta\xi} + \mathrm{H}\sin^2\omega = 0, \end{aligned}\right. \tag{5}$$

où Ξ, H sont les composantes de la force massique. Dans le cas des coordonnées curvilignes orthogonales on retrouve les résultats classiques dues à G. Lamé ([2]).

Soient u_ξ, u_η les composantes du vecteur déplacement au long des lignes de coordonnées $\eta =$ Cte, respectivement $\xi =$ Cte, ε_ξ et ε_η les déformations linéaires correspondantes et $\gamma_{\xi\eta}$ la déformation angulaire relative à l'angle ω. Ces grandeurs sont liées par les relations

$$(6)\qquad \begin{cases} \varepsilon_\xi = \dfrac{\partial u_\xi}{\partial s_\xi} + \dfrac{\partial u_\eta}{\partial s_\xi}\cos\omega + \dfrac{u_\eta}{\rho'_\xi}\sin\omega, \\ \varepsilon_\eta = \dfrac{\partial u_\eta}{\partial s_\eta} + \dfrac{\partial u_\xi}{\partial s_\eta}\cos\omega + \dfrac{u_\xi}{\rho'_\eta}\sin\omega, \end{cases}$$

$$(6')\qquad \gamma_{\xi\eta} = \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial s_\eta} + \frac{\partial u_\eta}{\partial s_\xi}\right)\sin\omega - \left(\frac{1}{\rho_\xi} + \frac{\cos\omega}{\rho'_\eta}\right)u_\xi - \left(\frac{1}{\rho_\eta} + \frac{\cos\omega}{\rho'_\xi}\right)u_\eta,$$

qui généralisent les équations données par G. Lamé ([2]) pour les coordonnées curvilignes orthogonales.

La loi de R. Hooke, pour un état de tension plane, a la forme

$$(7)\qquad \begin{cases} \varepsilon_\xi = \dfrac{1}{E}[\sigma_\xi - \mu\sigma_\eta + (\tau_{\xi\eta} + \tau_{\eta\xi})\,\text{cotg}\,\omega], \\ \varepsilon_\eta = \dfrac{1}{E}[\sigma_\eta - u\sigma_\xi + (\tau_{\xi\eta} + \tau_{\eta\xi})\,\text{cotg}\,\omega], \end{cases}$$

$$(7')\qquad \gamma_{\xi\eta} = \frac{1}{2G}(\tau_{\xi\eta} + \tau_{\eta\xi}),$$

où E est le module d'élasticité longitudinale, μ est le coefficient de contraction transversale de Poisson et G est le module d'élasticité transversale, donné par

$$(8)\qquad G = \frac{E}{2(1+\mu)}.$$

Dans le cas d'un état de déformation plane on peut introduire les constantes élastiques généralisées

$$(9)\qquad E_0 = \frac{E}{1-\mu^2}, \qquad \mu_0 = \frac{\mu}{1-\mu}.$$

Pour une formulation en tensions du problème on doit éliminer les déplacements et les déformations entre les relations (6), (6′), (7), (7′), (8); tenant compte aussi des équations (5), on obtient l'équation de continuité en tensions

$$(10)\qquad \Delta[\sigma_\xi + \sigma_\eta + (\tau_{\xi\eta} + \tau_{\eta\xi})\,\text{cotg}\,\omega] = -(1+\mu)\left\{\frac{\partial H}{\partial s_\xi} + \frac{\partial \Xi}{\partial s_\eta} + \text{cosec}\,\omega\left[\left(\frac{\cos\omega}{\rho_\xi} + \frac{1}{\rho'_\eta}\right)\Xi + \left(\frac{\cos\omega}{\rho_\eta} + \frac{1}{\rho'_\xi}\right)H\right]\right\}.$$

L'opérateur Δ de Laplace est donné par

$$(11)\qquad \Delta = \text{cosec}^2\omega\left\{\frac{\partial^2}{\partial s_\xi^2} - \cos\omega\left(\frac{\partial^2}{\partial s_\xi\,\partial s_\eta} + \frac{\partial^2}{\partial s_\eta\,\partial s_\xi}\right) + \frac{\partial^2}{\partial s_\eta^2} - \text{cosec}\,\omega\left[\left(\frac{1}{\rho_\xi} - \frac{1}{\rho'_\xi}\right)\cos\omega + \frac{\cos^2\omega}{\rho'_\eta} - \frac{1}{\rho_\eta}\right]\frac{\partial}{\partial s_\xi} - \text{cosec}\,\omega\left[\left(\frac{1}{\rho_\eta} - \frac{1}{\rho'_\eta}\right)\cos\omega + \frac{\cos^2\omega}{\rho'_\xi} - \frac{1}{\rho_\xi}\right]\frac{\partial}{\partial s_\eta}\right\}.$$

Les équations (4) et (5) nous permettent de représenter la solution du problème, en l'absence des forces massiques, à l'aide d'une fonction de tension, sous la forme

$$(12)\quad \begin{cases} \sigma_\xi = \dfrac{\partial^2 F}{\partial s_\eta^2} + \dfrac{\operatorname{cosec}\omega}{\rho_\eta}\left(\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi} - \cos\omega\,\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta}\right), \\ \sigma_\eta = \dfrac{\partial^2 F}{\partial s_\xi^2} + \dfrac{\operatorname{cosec}\omega}{\rho_\xi}\left(\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta} - \cos\omega\,\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi}\right); \end{cases}$$

$$(12')\quad \begin{cases} \tau_{\xi\eta} = -\dfrac{\partial}{\partial s_\eta}\left[\operatorname{cosec}\omega\left(\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi} - \cos\omega\,\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta}\right)\right] + \dfrac{1}{\rho_\eta}\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta}, \\ \tau_{\eta\xi} = -\dfrac{\partial}{\partial s_\xi}\left[\operatorname{cosec}\omega\left(\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta} - \cos\omega\,\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi}\right)\right] + \dfrac{1}{\rho_\xi}\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi}, \end{cases}$$

qui généralise la représentation donnée par G.-B. Airy [3] dans le cas des coordonnées cartésiennes orthogonales. En utilisant la condition (10), on démontre que la fonction $F = F(s_\xi, s_\eta)$ doit être biharmonique, l'opérateur harmonique étant donné par (11).

Dans le cas du premier problème fondamental (conditions en tensions aux limites) on peut poser les conditions sur le contour sous la forme

$$(13)\quad \begin{cases} p_{n\xi} = \operatorname{cosec}\omega[\sigma_\xi\cos(n,\xi) + (\tau_{\eta\xi}\sin\omega - \sigma_\eta\cos\omega)\cos(n,\eta)], \\ p_{n\eta} = \operatorname{cosec}\omega[\sigma_\eta\cos(n,\eta) + (\tau_{\xi\eta}\sin\omega - \sigma_\xi\cos\omega)\cos(n,\xi)], \end{cases}$$

où $p_{n\xi}$, $p_{n\eta}$ sont les projections, sur les directions normales aux lignes de coordonnées $\xi = \text{Cte}$, respectivement $\eta = \text{Cte}$, de la charge correspondant à l'élément d'arc de normale extérieure $\vec{n}$.

En utilisant la représentation (12), (12′), on trouve aisément que

$$(14)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial s}\left(\dfrac{\sin\beta}{\sin\omega}\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi} - \dfrac{\sin\alpha}{\sin\omega}\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta}\right) = -\operatorname{cosec}\omega\,(p_{n\xi}\sin\alpha + p_{n\eta}\sin\beta), \\ \dfrac{\partial}{\partial s}\left(-\dfrac{\cos\beta}{\cos\omega}\dfrac{\partial F}{\partial s_\xi} + \dfrac{\cos\alpha}{\sin\omega}\dfrac{\partial F}{\partial s_\eta}\right) = \operatorname{cosec}\omega\,(p_{n\xi}\cos\alpha + p_{n\eta}\cos\beta), \end{cases}$$

ce qui détermine les dérivées $\partial F/\partial s_\xi$, $\partial F/\partial s_\eta$ de la fonction de tension F, par deux quadratures. On peut donc calculer la dérivée normale $\partial F/\partial n$, la dérivée tangentielle $\partial F/\partial s$ et, par une nouvelle quadrature, la fonction F au long du contour.

En faisant $\alpha = 0$, $\beta = \omega = \text{Cte}$, on retrouve les résultats que nous avons donnés pour le cas des coordonnées cartésiennes obliques [4].

(1) *Voir*, par exemple, C. E. Pearson, *Theoretical Elasticity*, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachussets, 1959.

(2) G. Lamé, *J. Math. pures et appl.*, 5, 1840, p. 313; *Ibid.*, 6, 1841, p. 37; *Leçons sur les coordonnées curvilignes*, Paris, 1859.

(3) G.-B. Airy, *Brit. Assoc. Adv. Sc. Rept.*, 1862; *Phil. Trans.*, 153, 1863, p. 49.

(4) P. P. Teodorescu, *Studii şi cerc. de mec. apl.*, 9, n° 2, 1958, p. 391; *Rev. Méc. Appl.*, 4, n° 3, 1959.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude de la traînée d'un réseau de fils dans un courant de gaz raréfié.* Note de MM. **Edmond A. Brun**, **Léopold Facy** et **Jacques Trotel**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Soit un réseau de fils parallèles, équidistants, dans un courant d'air raréfié, dont la vitesse $\vec{U}_\infty$ est perpendiculaire au plan du réseau. Quand la distance e des axes de deux fils voisins est assez grande, l'écoulement autour d'un fil se fait comme s'il était seul; sa traînée F est indépendante de e. Quand la distance e diminue, à partir d'une certaine valeur de e, la traînée F va varier : il y a interaction entre les fils. La mesure de telles interactions constitue un bon procédé pour l'étude des écoulements de gaz raréfié autour de corps de faibles dimensions. Il est, en effet, difficile d'imaginer une sonde matérielle explorant l'écoulement autour d'un fil ; mais un fil B parallèle au fil A, par la perturbation qu'il apporte à l'écoulement autour de A, doit permettre une telle exploration et, en tout cas, conduire à caractériser les divers régimes d'écoulement. La sonde que constitue le fil B ne comporte évidemment aucune correction.

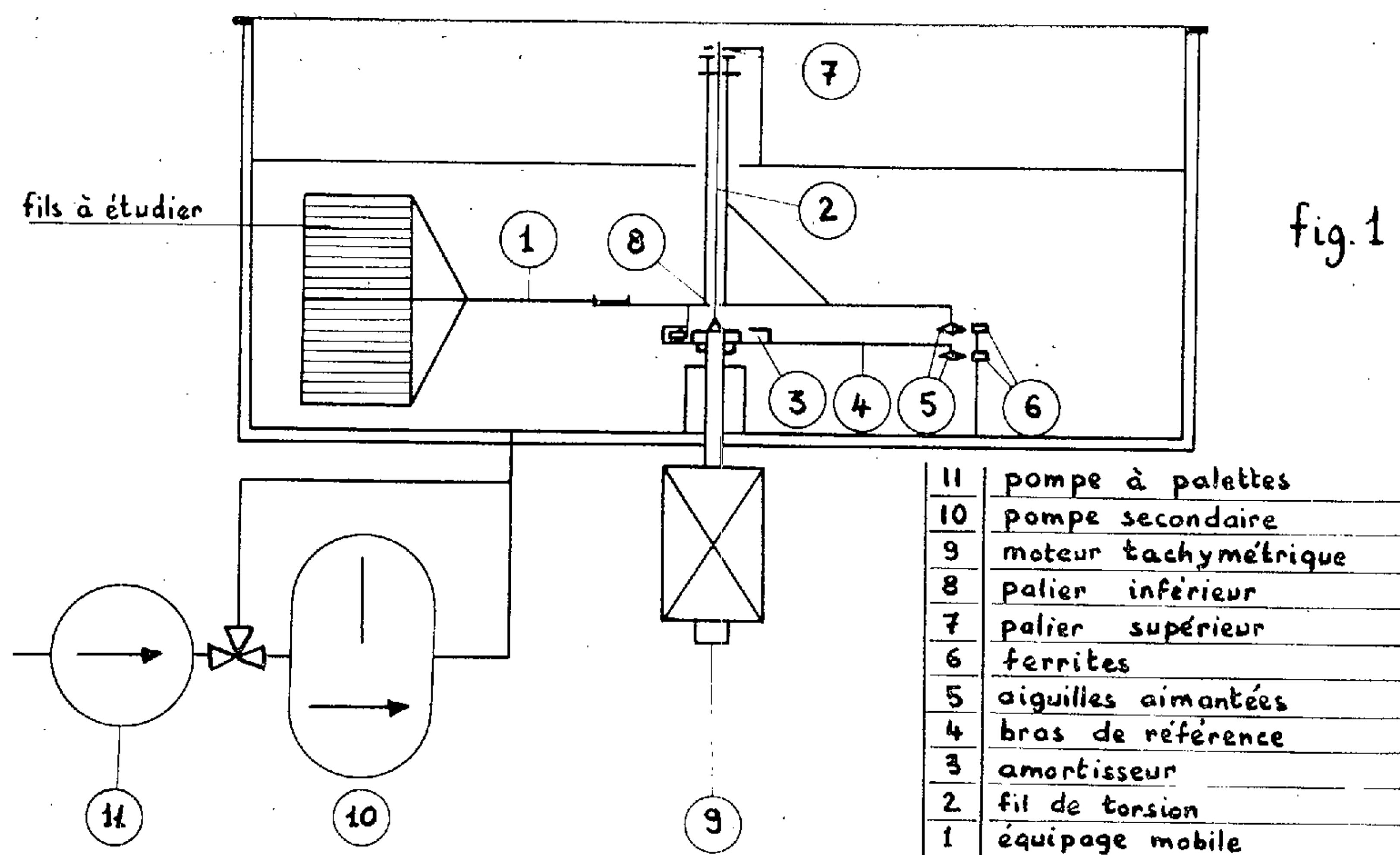
2. Le réseau est constitué par des fils de nylon tendus sur un cadre métallique de 40 cm de hauteur et de 20 cm de largeur. Le cadre est maintenu dans un plan vertical par un bras horizontal qui tourne autour d'un axe vertical. La longueur du bras tournant est de 75 cm. L'ensemble est situé dans un caisson cylindrique à axe vertical de 1,8 m de diamètre et de 0,9 m de hauteur (*fig.* 1).

Pour que la force centrifuge ne gêne pas trop les mesures, il a été nécessaire de limiter la vitesse du centre du cadre à une valeur voisine de 50 m/s. La pression n'a jamais été inférieure à 0,025 mm de mercure car, à des pressions plus basses, les forces de traînée sont trop faibles pour être mesurées avec une précision suffisante, dans le cas d'un dispositif en rotation; ainsi, pour un fil de 0,2 mm de diamètre, le nombre de Knudsen rapporté au diamètre du fil est au maximum de 10.

Le procédé de mesure de la traînée qui s'est avéré le meilleur consiste à équilibrer le moment de la force de traînée par rapport à l'axe de rotation par le couple de torsion d'un fil qui constitue matériellement une partie de cet axe. Le bras tournant est directement rattaché à l'une des extrémités du fil de torsion (celle qui est voisine du palier supérieur), tandis que l'autre extrémité du fil est fixée à la partie rigide de l'axe, qui tourne dans le palier inférieur. L'angle de torsion θ est mesuré par un procédé magnétique, proposé par M. H. Gondet. Un aimant est fixé à l'extrémité du bras tournant, du côté opposé à celui qui porte le cadre. Un aimant identique est fixé à l'extrémité d'une tige rigide horizontale, liée à la partie rigide de l'axe de rotation. Au cours de la rotation, les aimants passent devant les

noyaux de ferrite de deux bobines fixes; des impulsions de courant se produisent dans les bobines au cours des passages; elles sont visibles sur un écran d'oscilloscope. On s'arrange pour que, en l'absence de torsion, les impulsions se superposent sur l'écran; quand il y a torsion, elles sont alors décalées d'une longueur proportionnelle à l'angle et mesurable sur l'écran.

Toutes les précautions ont été prises pour déterminer séparément la traînée du cadre et son interaction sur les fils.

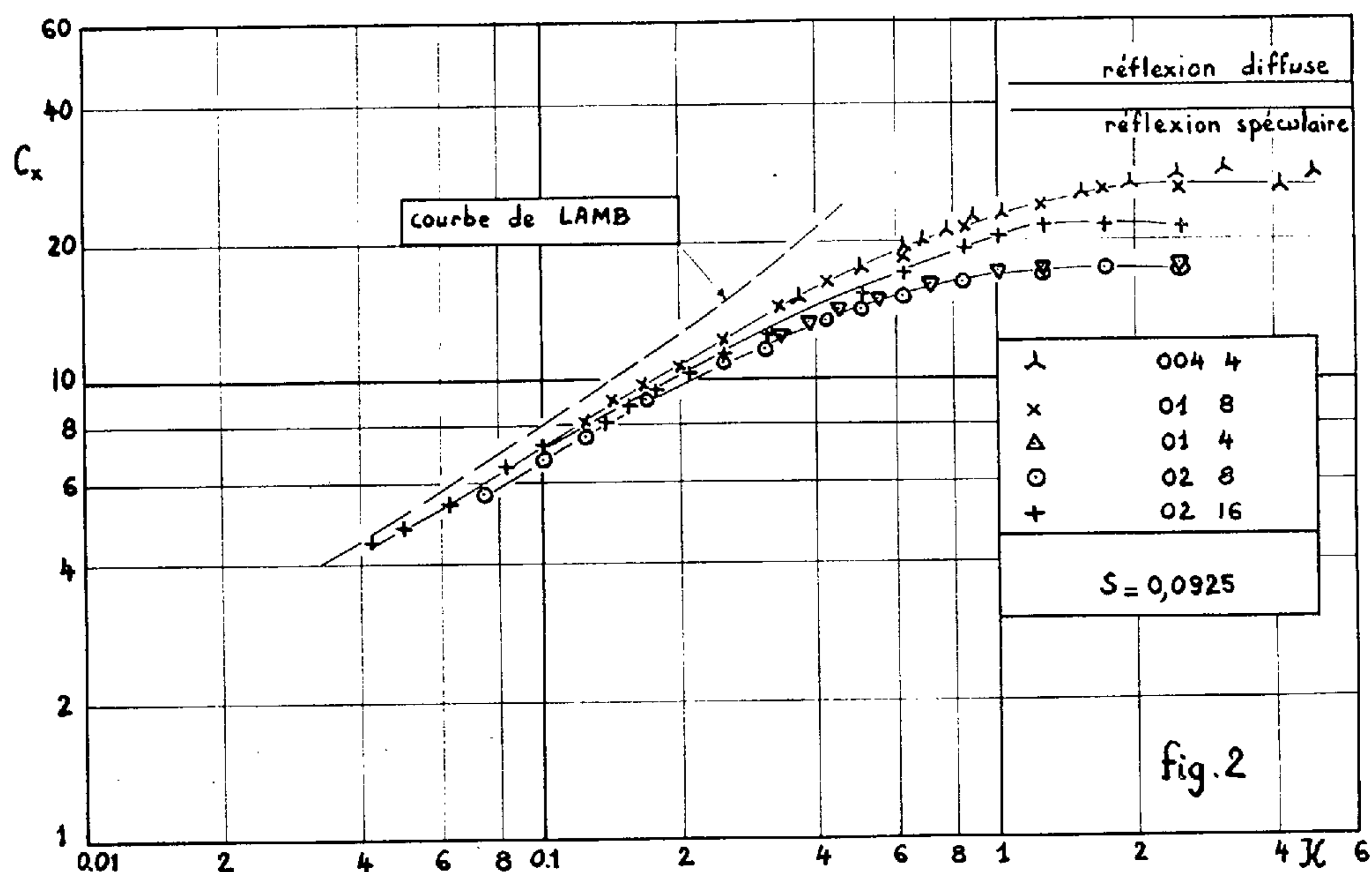


3. Les mesures les plus complètes ont été faites pour des rapports de vitesse moléculaire $S = \sqrt{\gamma}\,(M_\infty/\sqrt{2})$ égaux à 0,035, 0,070, 0,0925, 0,117. La figure 2 donne, pour le rapport $S = 0{,}0925$, les valeurs du coefficient de traînée C_x en fonction du nombre de Knudsen, et cela pour divers réseaux (sur la figure 2, le premier nombre donne le diamètre du fil D, en millimètres et le deuxième, le pas *e*, en millimètres).

Il est visible que les points expérimentaux se groupent assez bien au voisinage d'une même courbe pour les réseaux qui correspondent au même rapport D/e. Le paramètre géométrique D/e paraît donc caractériser essentiellement l'interaction dynamique, au moins dans le cas des faibles vitesses et des faibles rapports D/e. Cependant, il ne s'agit là que d'un résultat approché. Quand les rapports S et D/e ne sont plus très petits, des écarts apparaissent. En particulier, pour une même valeur du rapport D/e, le coefficient de traînée paraît plus faible quand le diamètre du fil est plus grand.

Comme il fallait s'y attendre, l'interaction, qui se traduit par une diminution du coefficient de traînée, devient de plus en plus importante au

fur et à mesure que le nombre de Knudsen augmente et que le rapport de vitesses S est plus grand. Par exemple, pour S = 0,0925 et K = 1, le coefficient de traînée passe de 23 à 17 quand le rapport D/*e* passe de 1/100 à 1/40. Or, dans ce cas, le libre parcours moyen est encore, pour le rapport D/*e* = 1/40, 40 fois plus petit que le pas du réseau.



Quand le nombre de Knudsen est plus petit que 0,1, toutes les courbes sont voisines de la courbe de Lamb qui donne la traînée en régime visqueux continu. Les courbes expérimentales s'écartent de plus en plus de la courbe de Lamb quand le nombre de Knudsen augmente, et cela d'autant plus vite que le paramètre D/*e* est plus grand et que le rapport de vitesses S est plus grand.

L'augmentation du coefficient de traînée avec le nombre de Knudsen est de moins en moins rapide quand le nombre de Knudsen augmente. Les mesures n'ayant pu être poussées au-delà de K = 3, on n'a pu obtenir les valeurs du coefficient C_x pour le régime moléculaire libre. Ces valeurs seront données par les expériences en soufflerie, actuellement en cours.

(Laboratoire d'Aérothermique du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ACOUSTIQUE. — *Microsonde piézoélectrique à titanate de baryum pour l'étude des champs ultrasonores.* Note de MM. **Norbert Segard** et **Jean Pouliquen**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Réalisation d'une microsonde pour la mesure des variations de pression dans les champs ultrasonores aux fréquences voisines de 1 MHz. L'élément sensible utilisé est un cristal de titanate de baryum.

Une sonde pour l'étude des champs ultrasonores a été décrite dans une Note antérieure [1].

L'expérience a montré :

1° que ses dimensions trop importantes (1 cm^2 de surface active) :

— empêchaient une analyse fine des champs ultrasonores;

— étaient cause d'un renvoi d'énergie trop important sur le quartz émetteur ce qui se traduisait par des variations de charge de l'étage de sortie du générateur haute fréquence;

— risquaient de perturber trop la forme des champs ultrasonores;

2° que sa sortie alternative nécessitait des blindages sérieux puisque l'on travaillait dans des champs haute fréquence intenses.

Ces raisons nous ont amenés à la modifier considérablement.

Pour ne pas perdre trop de sensibilité en réduisant la dimension de l'élément actif, nous avons utilisé le titanate de baryum, céramique à fort pouvoir inducteur spécifique ε et à fort module piézoélectrique k. Ses caractéristiques sont :

$\varepsilon = 1\,100$ (constant de 0 à 50°C);

$k = 389.10^{-8}$ u. e. s. C. G. S.;

Diamètre, 4 mm; épaisseur, 2,5 mm;

Capacité à 900 kHz, 24,5 pF.

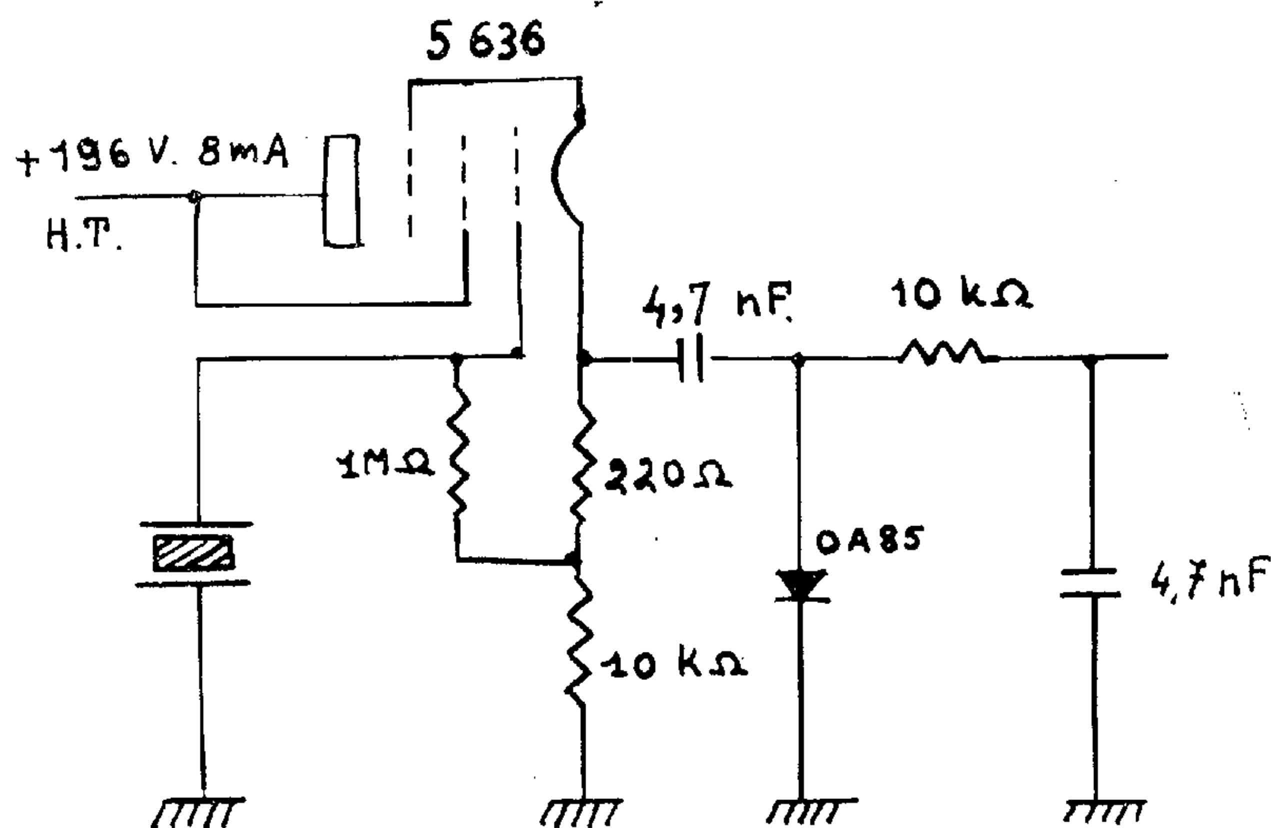


Fig. 1.

Le schéma théorique de la figure 1 s'inspire de celui de la précédente sonde; l'EC 92 a été remplacée par la pentode subminiature 5 636. Le signal de sortie alternatif délivré par le montage cathodyne est redressé par une diode OA 85 suivie d'une cellule de filtrage. Ce montage a l'avantage de délivrer une tension continue sur laquelle le champ haute fréquence extérieur n'a aucune influence.

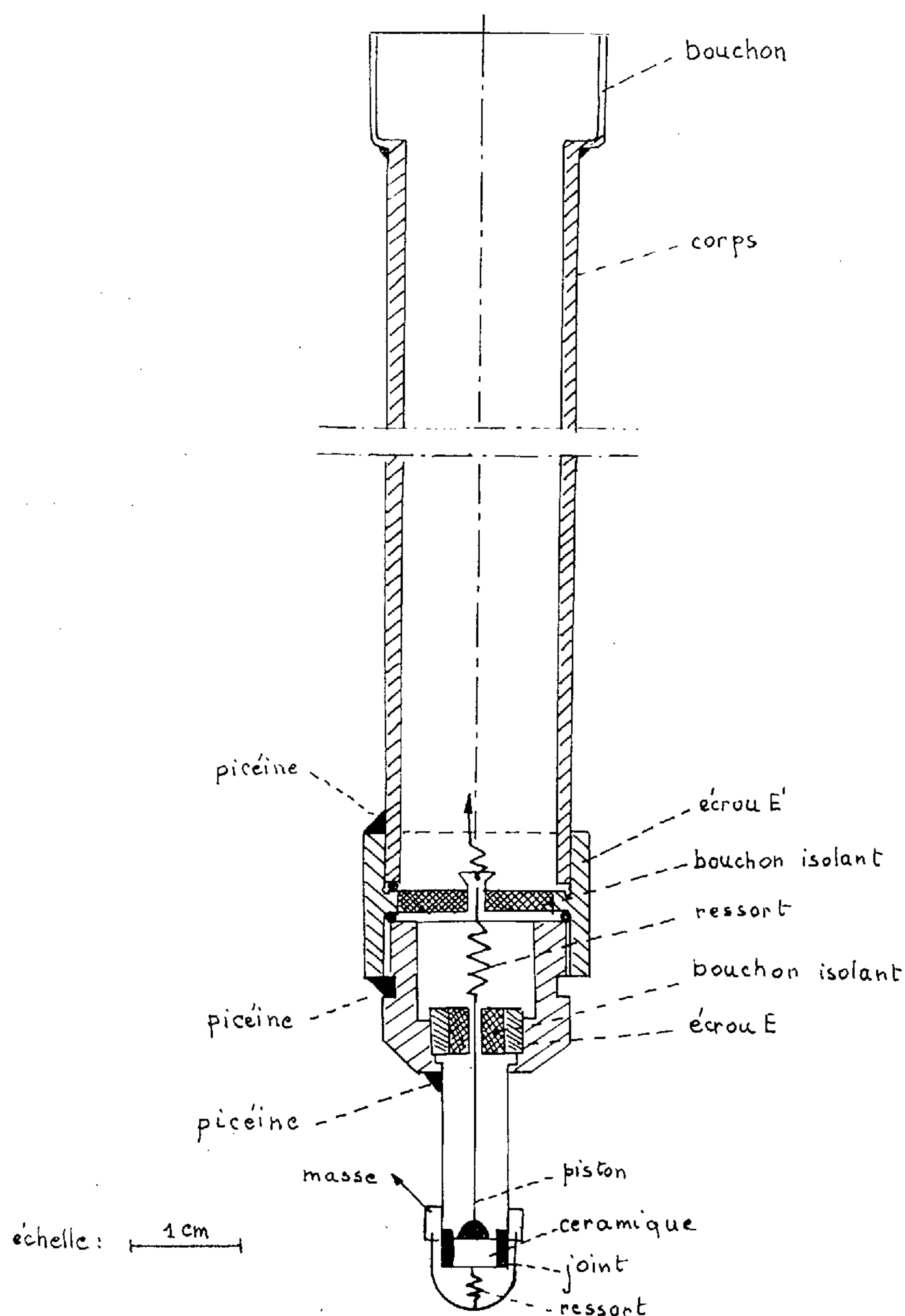


Fig. 2.

Caractéristiques du montage :

— Capacité d'entrée du tube et des liaisons : 11,8 pF;

— Rapport entre la tension développée par les ultrasons sur la céramique et la tension admise sur la grille : 1,48;

— Linéarité de réponse assurée jusque 15 V d'entrée;
— Gain peu sensible aux variations de tension anodique;
— Sensibilité calculée : Δu (V) = 0,224 Δp (at);
— L'appareil de lecture de la tension redressée est un voltmètre à grande résistance interne : 200 000 Ω/V (L. T. R.).

Réalisation pratique de la sonde. — Elle se compose d'un corps formé par un tube de cuivre et d'une tête où se trouve placée la céramique. Du point de vue mécanique, nous avons surtout veillé à obtenir un démontage facile des éléments. Éventuellement, la partie électronique fixée sur une plaquette est rapidement remplaçable.

L'extrémité de la sonde est faite d'un assemblage de pièces exactement centrées. La céramique est maintenue dans un tube en aluminium par un joint de polystyrène. Le tube est lui-même fixé sur la sonde par un écrou E et, par le double écrou E', on adapte l'ensemble sur le corps de la sonde. Chaque filetage est muni d'un joint dur pour assurer un bon serrage des pièces.

Pour parfaire l'étanchéité, les parties vissées sont recouvertes d'une couche de picéine.

Un déplacement mécanique automatique de la sonde a été réalisé de telle façon qu'elle reste parallèle au plan du quartz; ceci nous a permis d'enregistrer des champs ultrasonores.

Entretien. — Il suffit toutes les 30 h de travail de déposer une couche de colle au plastique sur le joint tenant le cristal de titanate.

Résultats. — En faisant varier la capacité d'entrée, à position fixe de la sonde et à puissance constante du générateur, nous avons vérifié que la tension ramenée sur la grille du tube était proportionnelle au rapport de la capacité propre de la céramique (24,5 pF) à la somme des capacités d'entrée. Cette relation est vraie quelles que soient la position de la sonde et la puissance émise par le générateur.

L'interposition d'écrans minces de cuivre inclinés sur le faisceau ultrasonore produit par réflexion d'une partie de l'onde, un affaiblissement du faisceau, ce qui nous a permis de vérifier la linéarité de la réponse de la sonde.

Enfin, nous avons étudié si la sonde, comme la précédente, réagissait sur l'émetteur. A une puissance quelconque donnée, le courant $I_{H.F.}$ traversant le quartz est constant, quelle que soit la position de la sonde dans le champ ultrasonore.

(1) N. SEGARD, J. CASSETTE et F. COQUEREZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 873-876.

(*Faculté libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

DÉTONATIONS. — *Comparaison des valeurs calculées et observées des célérités des détonations : mélanges propane-oxygène-azote.* Note de MM. **Christian Brochet**, **Jacques Brossard**, **Numa Manson**, **Yves Pujol** et **Marc Rouze**, transmise par M. Gustave Ribaud.

1. Le calcul des caractéristiques des détonations autonomes peut être effectué, actuellement, à partir des relations de la théorie thermodynamique de Chapman-Jouguet à l'aide de méthodes semi-graphiques ou de méthodes utilisant des calculatrices électroniques. Cherchant à nous rendre compte de la précision relative de ces méthodes, nous avons calculé les caractéristiques des détonations dans les mélanges $C_3H_8 + XO_2 + ZN_2$ à $p_f = 1$ atm et $T_f = 298^oK$, par ces deux méthodes en utilisant, dans les deux cas, les mêmes données numériques [(1), (2)] (constantes d'équilibre, enthalpie, entropie des composants des gaz brûlés assimilés à des gaz parfaits).

Lors de l'emploi de la méthode semi-graphique [(3), (4)], le point Chapman-Jouguet (C. J.) a été obtenu, soit en traçant la tangente à l'adiabatique dynamique et passant par le point représentant, dans le plan (p, v), l'état du mélange frais (indice f), soit en recherchant le point de convergence du milieu de la sécante issue de ce point, soit enfin en représentant cette adiabatique au voisinage du point C. J. par une équation $p(v)$ du 3e degré, et en déterminant analytiquement le point de contact de la tangente précitée.

Quelle que soit la technique utilisée, la méthode semi-graphique permet de connaître les coordonnées du point C. J. à $\pm$ 0,1 atm et 0,002 m³/kg et, par conséquent, la célérité D_{th}^o à $\pm$ 10 m/s, soit à environ 0,4-0,5 % près.

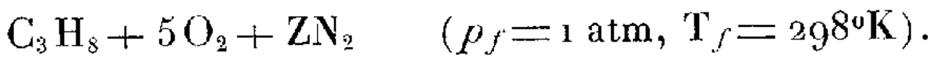
Lors de l'emploi de la machine électronique (IBM 704) la programmation des calculs a été, dans l'ensemble, analogue à celle de Gross, Eisen et Rivlin (5). Cependant les données numériques ont été introduites par nous non pas sous forme de polynomes d'interpolation valables de 10 à 6 600°K, mais sous forme de polynomes du 5e degré valables entre 298 et 5 000°K pour une première approximation, puis de polynomes du 3e degré valables dans un intervalle de température de 750° au voisinage du point C. J. tel qu'il a été déterminé en première approximation.

En outre, la convergence vers la valeur de D minimal ($= D_{th}^o$) caractéristique du point C. J. a pu être accélérée en reliant les valeurs successives de D aux écarts correspondants d'entropie qui, rappelons-le, doivent être également minimales au point C. J.

Dans les tableaux, les colonnes G et E résument les principaux résultats des calculs précédents et montrent que les valeurs de D_{th}^o calculées par les deux méthodes : G semi-graphique, E électronique, concordent à mieux que 0,3 % près.

TABLEAU I.

$C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ ($p_f = 1$ atm, $T_f = 298^\circ K$).

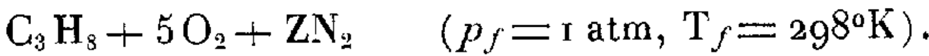


Z.	D^0_{th} (m/s). G.	E.	D_∞.	$\varpi_b = \frac{p_b}{p_f}$.		$\mu_b = \frac{\rho_b}{\rho_f}$.		a_b (m/s).	
0..........	2 362	2 362	2 375	35,8	36,30	1,834	1,858	1 287	1 272
2..........	–	–	2 245	–	–	–	–	–	–
3..........	2 172	2 175	2 191	29,0	29,07	1,852	1,849	1 173	1 176
4..........	–	–	2 155	–	–	–	–	–	–
6..........	2 056	2 062	2 074	25,0	25,37	1,828	1,845	1 125	1 118
8..........	–	–	2 010	–	–	–	–	–	–
9..........	1 979	1 981	1 976	22,6	22,94	1,818	1,838	1 088	1 077
10..........	–	–	1 946	–	–	–	–	–	–
12..........	1 912	1 916	–	21,0	21,17	1,824	1,830	1 050	1 046
15..........	1 865	1 861	–	19,8	19,74	1,821	1,821	1 024	1 021
18,8........	1 805	1 801	–	18,25	18,88	1,805	1,812	1 000	994
(*)..........	–	1 800	–	–	18,28	–	1,810	–	993

(*) R. A. Gross et al. ([5]).

TABLEAU II.

$C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ ($p_f = 1$ atm, $T_f = 298^\circ K$).



X.	D^0_{th} (m/s). G.	E.	D.	$\varpi_b = \frac{p_b}{p_f}$.		$\mu_b = \frac{\rho_b}{\rho_f}$.		a_b (m/s).	
2,2........	–	2 599	2 570	–	–	–	–	–	–
2,3........	–	2 610	2 590	–	–	–	–	–	–
2,5........	–	2 617	2 602	–	–	–	–	–	–
3..........	2 585	2 587	2 595	44,4	44,4	1,850	1,850	1 396	1 399
4..........	–	2 170	2 480	–	–	–	–	–	–
5..........	2 362	2 362	2 375	35,8	36,30	1,834	1,858	1 287	1 272
7..........	2 206	2 201	2 213	31,45	31,21	1,860	1,860	1 187	1 186
10..........	–	2 047	2 062	–	–	–	–	–	–

Cette concordance satisfaisante se retrouve en ce qui concerne les autres caractéristiques : par exemple, les écarts relatifs au rapport $\varpi_b = p_b/p_f$ sont inférieurs en moyenne à 2,1 % (à l'exception du mélange Z = 18,81).

Il est à noter que les mêmes calculs effectués sur le mélange $C_2H_2 + O_2$ ($p_f = 0,1$ et 1 atm; $T_f = 298^\circ K$) conduisent aux mêmes conclusions, l'accord étant même meilleur (0,14 % pour les valeurs de D^0_{th}).

2. Les résultats précédents concernant les célérités D^0_{th} ont été comparés à ceux de nos mesures sur les mélanges $C_3H_8 + x\,O_2$ et $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ à $p_f = 1$ atm et $T_f = 290^\circ K$. Ces mesures ont été faites en utilisant l'appareillage et les techniques décrites dans des publications antérieures [([6]), ([7])]. Toutefois, nous avons employé, cette fois-ci, du propane épuré à 99,9 % et réalisé les mélanges avec une précision telle que les indéterminations sur les valeurs observées de D et dues aux erreurs sur les rapports O_2/C_3H_8

et le nombre de moles Z de l'azote (respectivement de 1 % et de 0,5 %) deviennent inférieures à la précision des mesures de D (soit $\pm$ 0,2 %).

La comparaison a porté sur les valeurs de la célérité D_∞ correspondant à un tube de diamètre infini, déterminées par extrapolation linéaire des courbes expérimentales D (1/2 R) vers $(2 R)^{-1} = 0$. Pour tracer ces courbes seules étaient retenues les valeurs de D reproductibles à $\pm$ 0,2 % de façon à ce que D_∞ puisse être considérée comme étant connue avec la même approximation.

Les résultats obtenus résumés dans les tableaux montrent que :

1° pour $Z < 8$ $(X = 5)$ et $3 < X < 10$ $(Z = 0)$ les célérités calculées D_{th}^0 et observées D_∞ concordent respectivement à mieux que 0,7 et 0,5 %, mais que D_∞ est systématiquement supérieure à D_{th}^0 [10]. Bien que la température expérimentale initiale soit inférieure à la température théorique initiale, l'erreur systématique introduite (< 0,1 %) lors de la comparaison ne peut compenser cet écart;

2° pour $Z > 8$ $(X = 5)$ et $X < 3$ $(Z = 0)$ la différence $D_\infty - D_{th}^0$ change de signe et tend à augmenter en même temps que la dispersion des mesures, la détonation devenant de moins en moins stable.

(1) F. D. Rossini et al., *Selected values of physical and thermodyn. properties*, Amer. Petr. Inst. Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.

(2) G. Ribaud, P.S.T.A., n° 266, Paris, 1952; G. Ribaud et N. Manson, P.S.T.A., n° 294, Paris, 1954.

(3) N. Manson, *Propagation des détonations et des déflagrations dans les mélanges gazeux*, O.N.E.R.A., I.F.P., Paris, 1947.

(4) J. Brossard et N. Manson, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1033.

(5) C. L. Eisen, R. A. Gross et T. J. Rivlin, *Combustion and Flame*, 4, n° 2, 1960, p. 137.

(6) C. Brochet, J. Brossard et N. Manson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3949.

(7) N. Manson et C. Brochet, *Colloque International C.N.R.S.*, n° 109, Paris, 1962, p. 209.

(8) D. R. White, *Physics of Fluids*, 4, n° 4, 1961, p. 465.

(9) G. B. Kistiakovsky, H. T. Knight et M. E. Malin, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 5, 1952, p. 884.

(10) Ce fait a été déjà noté dans le cas des mélanges $2 H_2 + O_2 + 2 CO$ [8] et acétylène-oxygène [9].

(Laboratoire de Thermodynamique, Poitiers.)

MAGNÉTISME. — *Structure granulaire et spectre magnétique des ferrites.* Note (*) de M. **Anatol Globus**, transmise par M. Louis Néel.

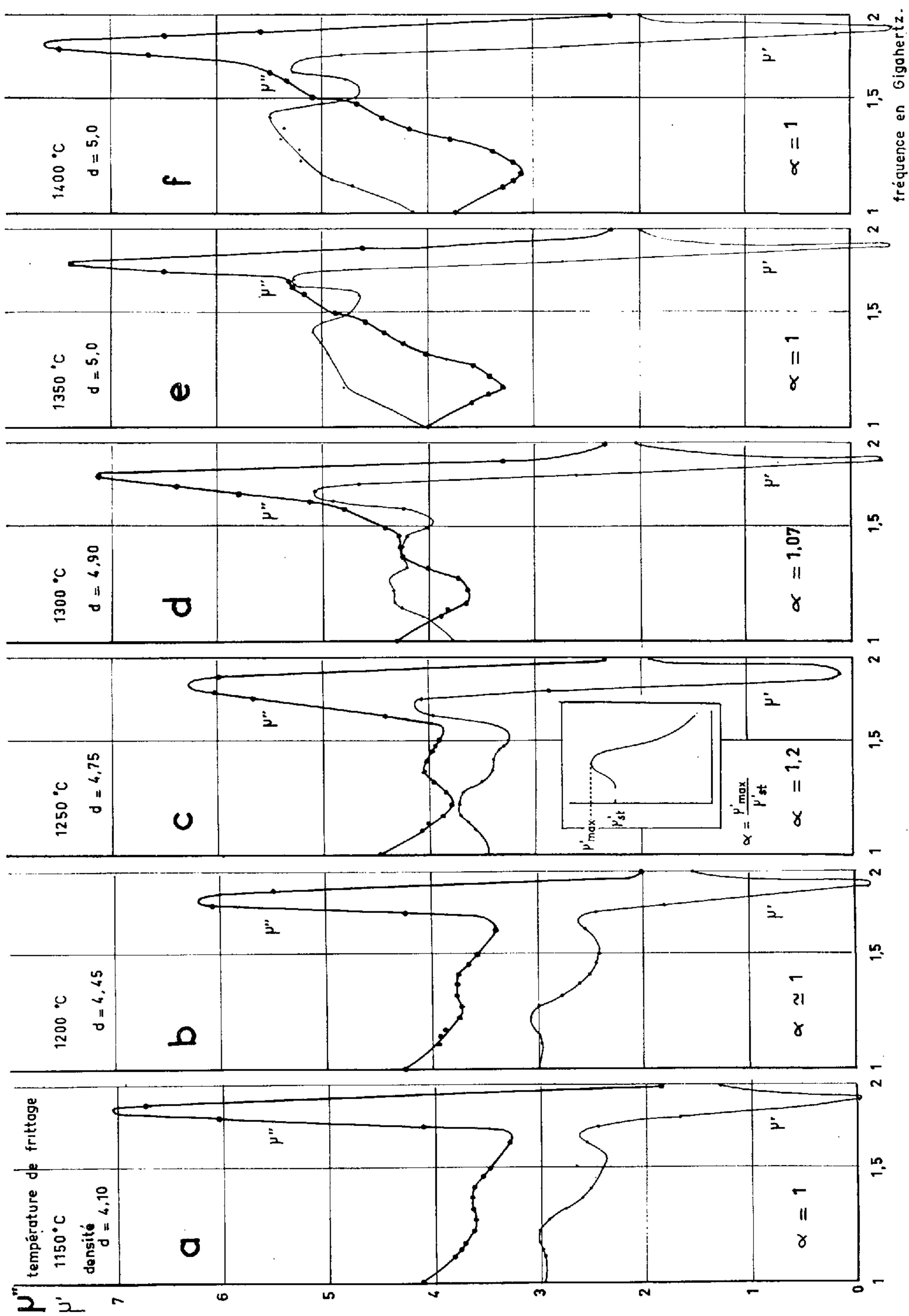
Grâce à l'accroissement de la précision des mesures ([1]), nous avons pu mettre en évidence des phénomènes de faible amplitude dans le spectre de perméabilité de certains ferrites.

Les résultats représentés par la figure 1 ont été obtenus sur une série d'échantillons de ferrites de nickel, tous de composition stœchiométrique, mais de structures granulaires différentes.

Pour tous ces échantillons, nous constatons l'existence d'une première zone de dispersion due aux parois et d'une deuxième due aux spins. Cependant, les spectres obtenus présentent des différences. On peut les apparenter à deux types. Le premier type (échantillons *a*, *b*, *e*, *f*) présente un caractère de *relaxation* dans la première zone, et la résonance principale de spin est peu déformée (*e*, *f*) ou accompagnée d'une résonance secondaire de faible amplitude (*a*, *b*). Le deuxième type (*c*, *d*) présente un caractère de *résonance* dans la première zone et une résonance secondaire beaucoup plus accentuée au voisinage de la résonance principale dans la deuxième zone. Un lien évident apparaît entre l'amplitude de cette résonance secondaire et l'augmentation de μ' due à l'effet de résonance de parois dans la première zone, ces grandeurs variant dans le même sens. Sur la figure 1, cette augmentation est évaluée par la valeur de $\alpha = \mu'_{max}/\mu_{stat}$. Il doit donc exister un facteur commun intervenant dans les deux zones où les mécanismes d'aimantation sont cependant différents. L'examen micrographique permet de constater que dans les échantillons du premier type, nous trouvons des grains de grosseur assez uniforme, soit gros avec une faible porosité (*e*, *f*), soit petits avec une porosité élevée et uniformément répartie (*a*, *b*). Par contre, dans les échantillons du deuxième type, on observe un mélange de grains de diamètres très différents avec une porosité notable (*c*, *d*).

Cette liaison expérimentale entre le type de spectre obtenu et la structure granulaire du matériau a été confirmée sur une autre série de ferrites de Ni et deux séries de Ni-Zn (45 NiO et 35 NiO), tous stœchiométriques. Elle est confirmée aussi pour la première zone de dispersion par des mesures faites antérieurement sur d'autres échantillons de ferrites de MnZn et NiZnCo. En particulier, plusieurs échantillons de ferrite de NiZnCo présentant une forte résonance de paroi, ont donné une relaxation, lorsque, par refrittage, leur structure granulaire a été rendue plus régulière (exemple, *fig.* 2).

L'analyse des résultats amène à penser que *l'apparition d'un spectre du deuxième type n'est pas due aux caractéristiques intrinsèques du matériau,*



μ"
μ'
température de frittage
1150 °C
densité
d = 4,10
a
α = 1
1200 °C
d = 4,45
b
α ≃ 1
1250 °C
d = 4,75
c
α = 1,2
α = μ'max / μ'st
1300 °C
d = 4,90
d
α = 1,07
1350 °C
d = 5,0
e
α = 1
1400 °C
d = 5,0
f
α = 1
fréquence en Gigahertz.

Fig. 1.

mais peut être attribuée à des modes particuliers d'interaction entre grains dont les spectres, dans la zone de dispersion due aux parois, sont caractérisés par des amplitudes et des fréquences de relaxation différentes (*fig.* 3, courbes A et B). Si l'on considère que la porosité affaiblit le couplage entre les deux systèmes de parois, un déphasage, dû à la relaxation de l'un des systèmes, peut se produire entre leurs oscillations, créant ainsi les conditions favorables à l'apparition d'un caractère de résonance.

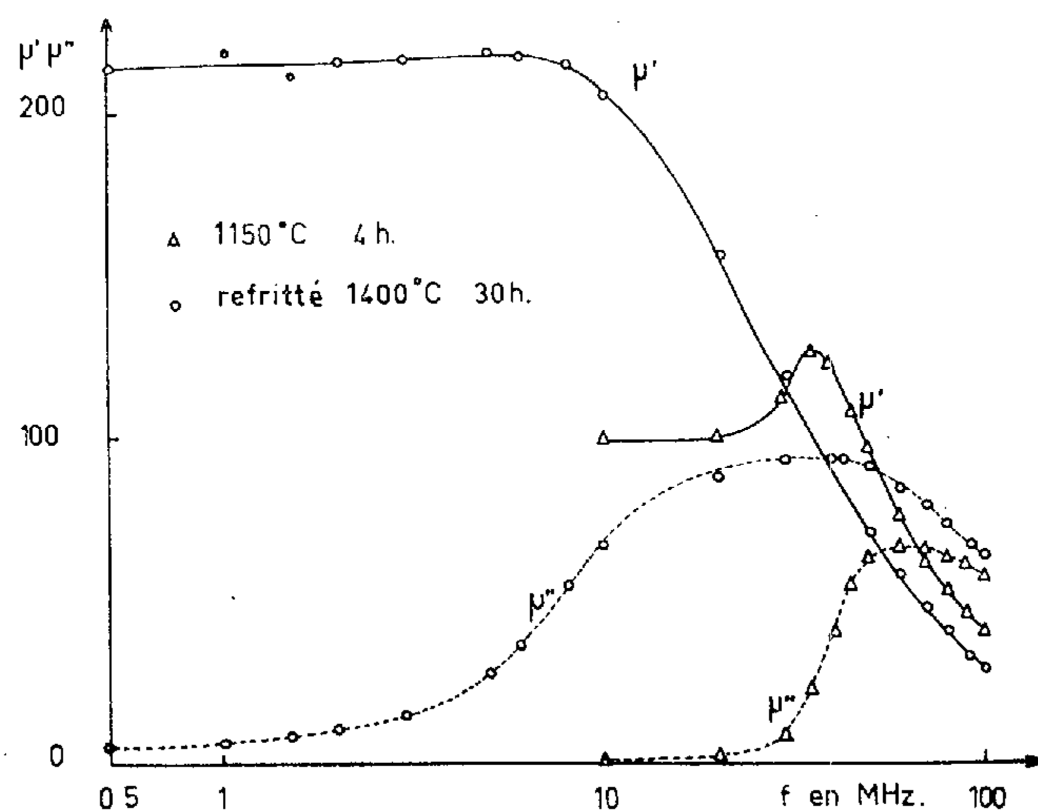


Fig. 2.

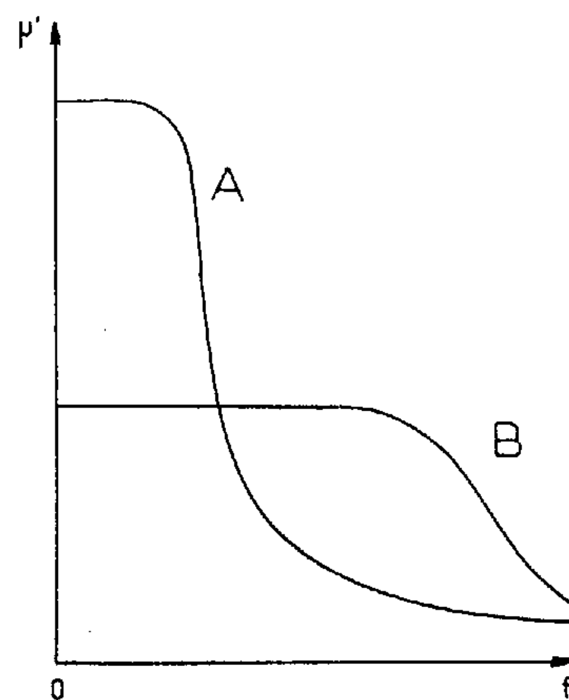


Fig. 3.

Par contre, nous écartons la possibilité d'une résonance de parois due à leur accrochage par les pores ou les trous, car nous observons une relaxation sur des matériaux à petits grains entourés de pores et également sur un ferrite de Ni spécialement préparé et dont les grains étaient criblés de trous.

L'existence d'une résonance secondaire au voisinage de la résonance principale de spin implique la présence d'un champ interne différent dans une partie du matériau. On ne peut lier cette variation du champ interne au seul diamètre des grains, car cette résonance secondaire est faible aussi bien dans les échantillons (a, b) que (e, f), dont les diamètres de grains sont très différents. Le fait que le maximum de la résonance secondaire apparaît en même temps que le maximum de α sur l'échantillon où la structure granulaire est la plus irrégulière, permet de supposer que ce phénomène est encore lié à l'interaction entre grains voisins de diamètres très différents.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) A. Globus, *J. Phys. Rad.*, 22, n° 6, 1961, p. 73 A-78 A.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Quelques propriétés de grenats mixtes d'yttrium-europium.* Note (*) de MM. **Gérard Villers**, **Jean Loriers** et Mlle **Françoise Clerc**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie les propriétés cristallines et magnétiques de grenats mixtes d'yttrium et d'europium. La substitution des ions Y^{3+} par des ions Eu^{3+} a pour conséquence d'élever la température de Curie, de dilater la maille cristalline et de diminuer la valeur de l'aimantation spontanée. Les résultats magnétiques permettent, pour ces grenats, d'établir la variation de l'aimantation spontanée de l'ion europium en fonction de la température.

L'objet de cette Note est de donner quelques résultats expérimentaux obtenus sur des grenats mixtes d'yttrium-europium répondant à la relation moléculaire 5 Fe_2O_3, x Eu_2O_3 $(3 - x)$ Y_2O_3, x variant de o à 3.

Les échantillons ont été préparés suivant les méthodes habituelles décrites dans des travaux précédents [(1), (2)]. Sur ces différents grenats mixtes nous avons mesuré la valeur du paramètre de la maille cristalline, la température du point de Curie et l'aimantation spontanée.

La courbe de la figure 1 représente la variation du paramètre a_0 de la maille en fonction de x. On voit que le paramètre croît linéairement; cette augmentation de a_0 s'explique par la différence de rayons d'ions entre Y^{3+} (1,06 Å) et Eu^{3+} (1,13 Å).

Sur la figure 2, nous avons reporté, en ordonnées, les valeurs des températures de Curie θ_f °K et, en abscisses, le paramètre a_0 en angströms (a_0 dépendant lui-même de x). On remarque que θ_f varie dans le même sens que a_0. Ces résultats confirment ceux que nous avions obtenus dans des travaux antérieurs sur d'autres systèmes de grenats mixtes et complexes [(1), (2)]. On peut expliquer cette variation de la température de Curie en fonction du paramètre a_0, comme l'a fait Pauthenet (3) pour les grenats simples de terres yttriques, en adoptant le modèle ferrimagnétique à trois sous-réseaux proposé par Louis Néel (4) pour interpréter les propriétés de ces composés. D'après ces auteurs, les températures de Curie sont liées aux coefficients de champ moléculaire réduit u_{ad} relatifs aux sous-réseaux a et d et ces coefficients varient, en module, dans le même sens que a_0. Les points de Curie sont donc d'autant plus élevés que le paramètre est plus grand, ce que nos mesures confirment.

La courbe de la figure 3 représente la variation de l'aimantation spontanée σ_0 en fonction de x (σ_0, moment magnétique au zéro absolu, exprimé en magnétons de Bohr, μ_B, et rapporté à la molécule-gramme, a été déterminé par extrapolation à partir de l'aimantation en fonction du champ et de la température). De cette courbe, on déduit que le moment absolu de l'ion Eu^{3+} est de l'ordre de 0,75 μ_B. On constate que la substitution des ions Y^{3+} par des ions Eu^{3+} a pour effet de diminuer la saturation

absolue du grenat d'yttrium. On peut donc admettre que les interactions entre les ions Eu^{3+} placées dans le sous-réseau *c* des terres rares et les ions Fe^{3+} placés dans le sous-réseau *d* sont négatives. L'ion europium

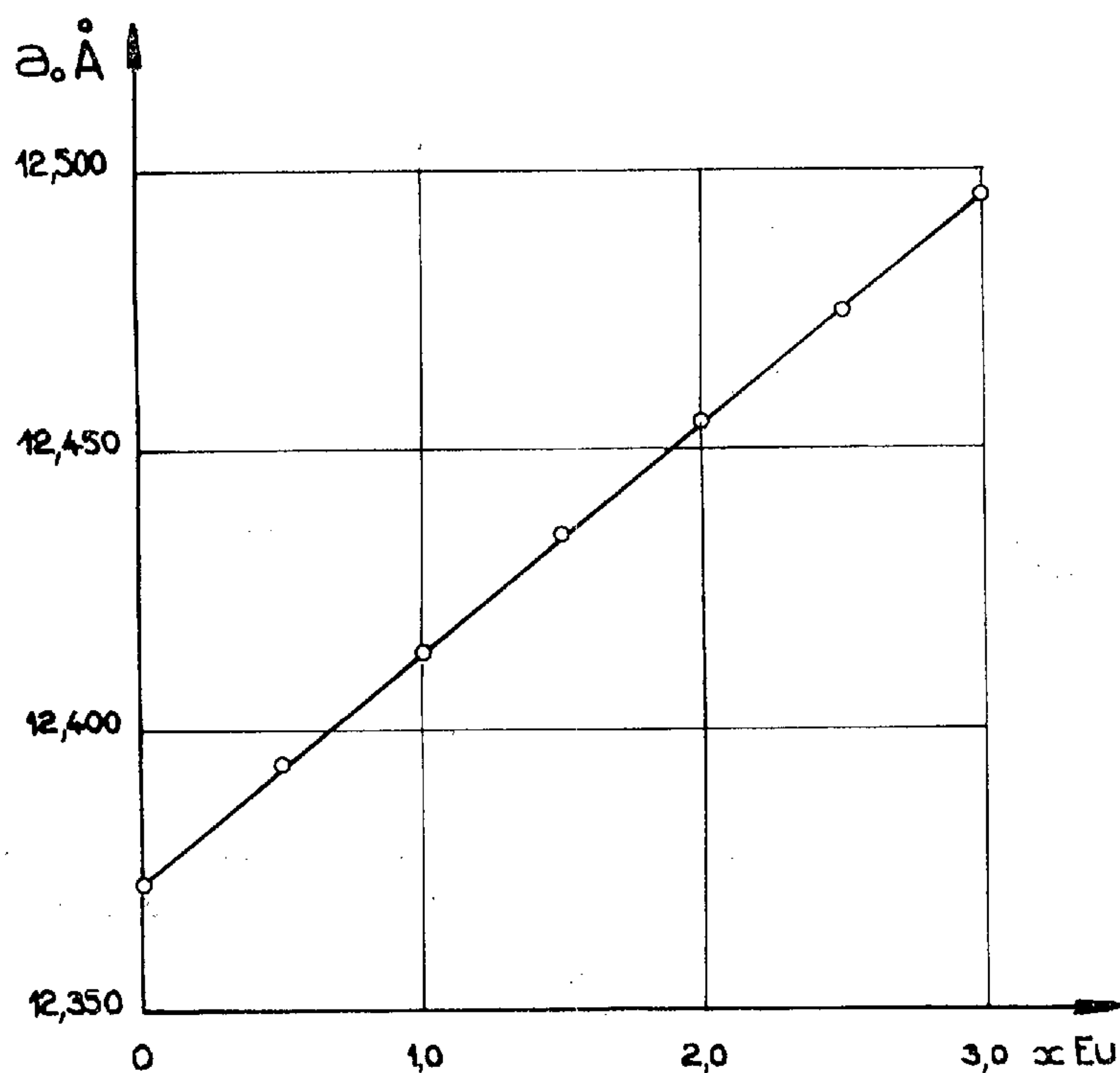


Fig. 1.

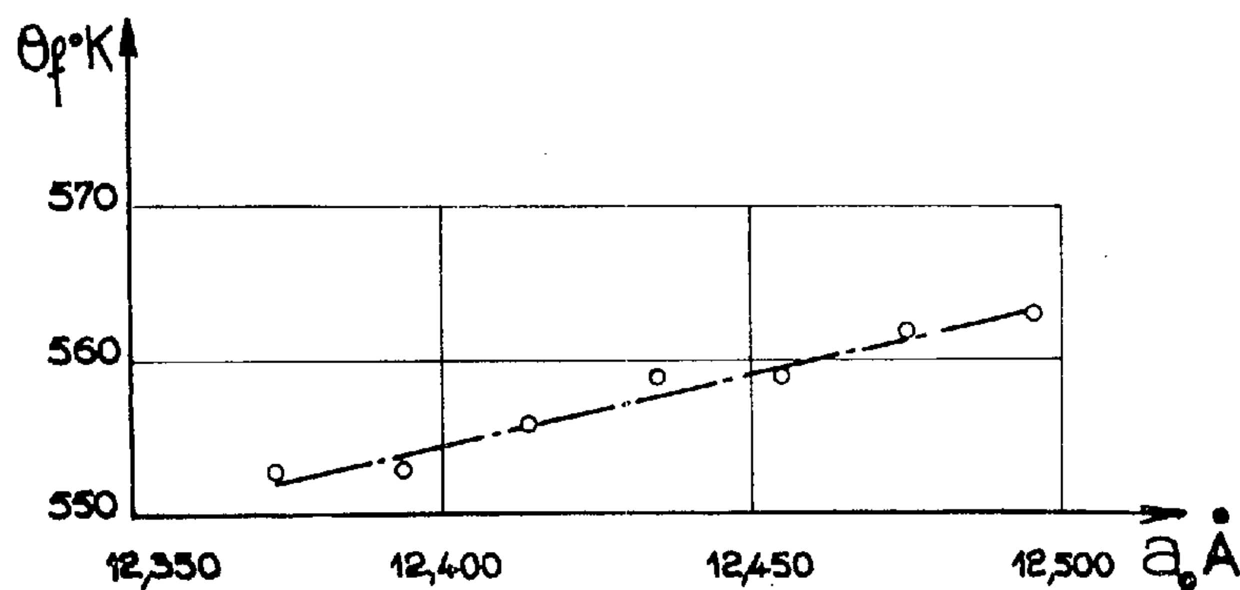


Fig. 2.

se comporte donc comme les ions des terres yttriques magnétiques, et non pas comme ceux des terres cériques néodyme et praséodyme, dont le moment magnétique total se couple parallèlement à la résultante des sous-réseaux fer. Connaissant la variation thermique de l'aimantation des sous-réseaux fer, à partir des valeurs obtenues sur le grenat d'yttrium, et la variation thermique de l'aimantation du grenat d'europium, nous avons pu déterminer graphiquement dans nos grenats la variation de

l'aimantation spontanée de l'ion Eu^{3+} en fonction de la température; cette dernière est représentée par la courbe de la figure 4. Les valeurs ainsi trouvées nous permettrons d'interpréter les résultats obtenus sur des grenats mixtes d'europium et de terres yttriques, résultats qui seront publiés prochainement.

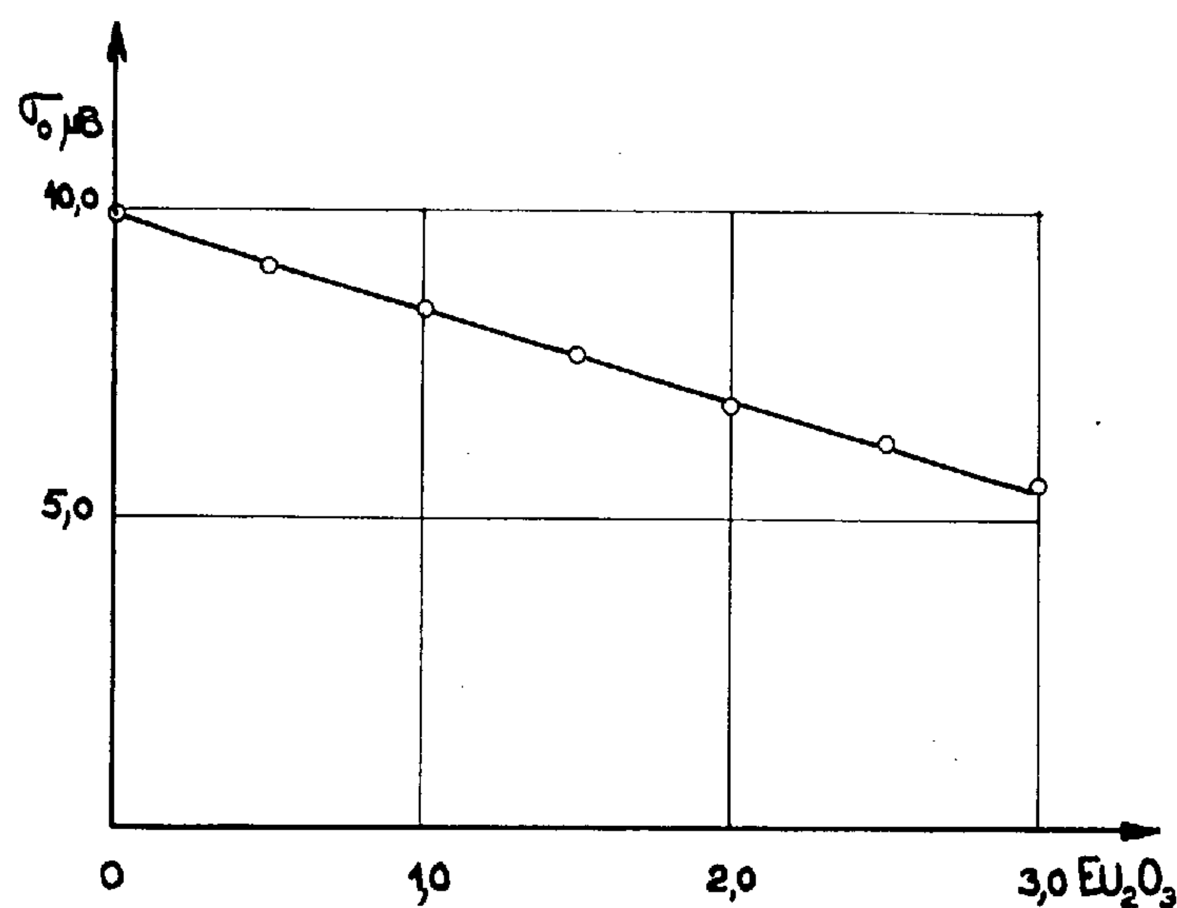


Fig. 3.

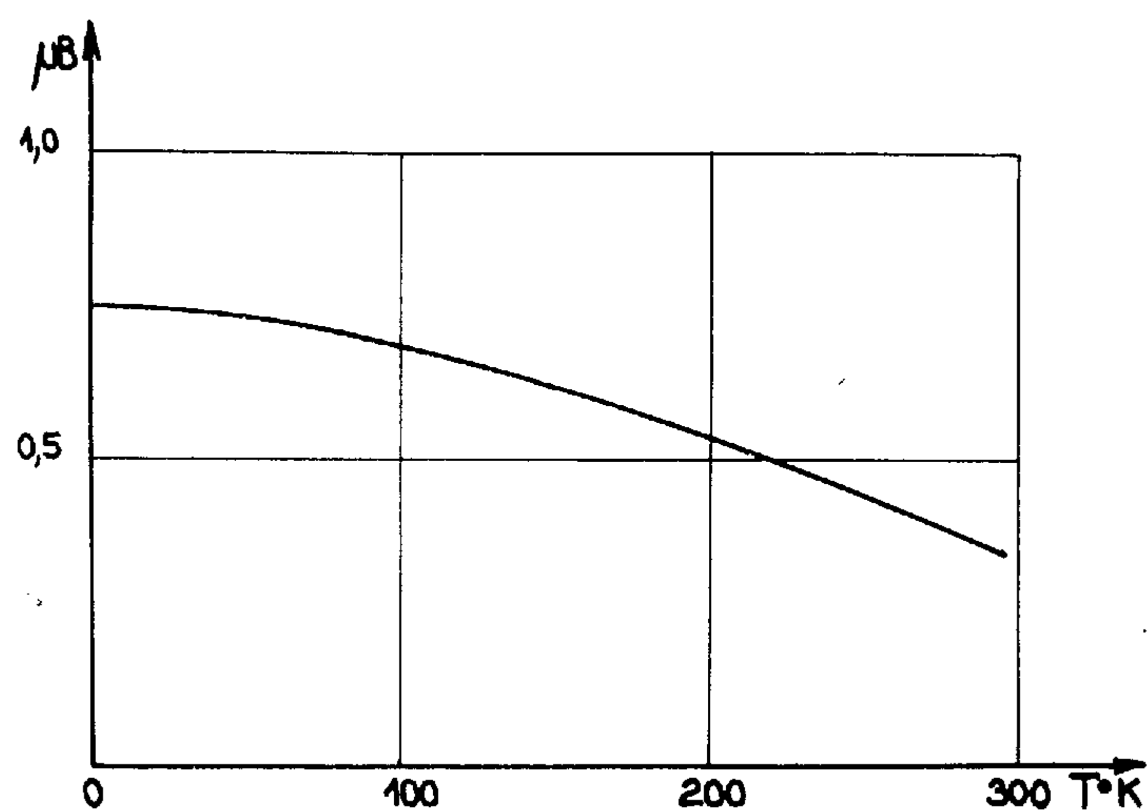


Fig. 4.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) G. VILLERS, J. LORIERS et Mlle C. CLAUDEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(2) G. VILLERS et J. LORIERS, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 773.

(3) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, janvier 1957.

(4) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur l'absence de l'absorption Landau dans le traitement non-linéaire.* Note de M. **Donald Mc Lean**, transmise par M. André Danjon.

L'approximation utilisée par Landau pour étudier les oscillations dans un plasma est critiquée à l'aide d'un développement dû à Montgomery (1).

Récemment, Montgomery (1) et Montgomery et Gorman (2) ont étendu à tous les ordres d'approximation les calculs linéaires de Landau (3) qui indiquent que toute perturbation de petite amplitude d'un plasma doit être amortie, même lorsqu'on néglige l'effet des collisions.

La méthode de Montgomery et Gorman consiste à considérer le potentiel, $\varphi(\mathbf{x}, t)$, et la fonction de répartition des vitesses $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ comme sommes de deux séries dont chaque terme est considéré comme étant d'ordre plus élevé que le précédent

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi^{(n)}(\mathbf{x}, t),$$

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = f^{(0)}(\mathbf{v}) + \sum_{n=1}^{\infty} f^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Formellement, les équations de Boltzmann (sans collisions) et de Poisson qui décrivent l'évolution de ces deux fonctions peuvent être écrites comme une séquence d'équations couplées. Ces équations peuvent être résolues, l'une après l'autre, à l'aide des transformées de Fourier (dans l'espace) et de Laplace (dans le temps).

Si l'on prend pour $f^{(0)}(\mathbf{v})$ la distribution maxwellienne, $f_{eq}(\mathbf{v})$, la répartition du plasma en équilibre $\varphi^{(1)}$ et $f^{(1)}$ sont précisément les solutions obtenues par Landau.

Montgomery et Gorman ne considèrent que ce choix de $f^{(0)}(\mathbf{v})$. Ils démontrent que si $\varphi^{(1)}$ et $f^{(1)}$ sont stables, alors tous les $\varphi^{(n)}$ et $f^{(n)}$ sont également stables. Nous entendons par fonctions « stables » des fonctions dont toutes les singularités des transformées de Laplace sont à gauche de l'axe des valeurs imaginaires de p. Montgomery et Gorman hésitent à en déduire que le potentiel $\varphi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi^{(n)}(\mathbf{x}, t)$ est stable, car ils n'ont pas pu démontrer la convergence uniforme de la série.

Il est facile de trouver une suite de fonctions stables dont la somme n'est ni uniformément convergente ni stable. Nous allons montrer que c'est bien le cas pour la décomposition du potentiel utilisée par Montgomery et Gorman.

Il faut noter d'abord qu'on obtient formellement les mêmes équations pour $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(n)}$ et $f_{\mathbf{k},p}^{(n)}(\mathbf{v})$ (transformées de $\varphi^{(n)}(\mathbf{x}, t)$ et $f^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$) quel que soit l'ordre qu'on choisit pour faire les deux transformées et la décomposition en une somme. Il en résulte qu'on peut intervertir les trois processus dans n'importe quel ordre à moins que n'interviennent des questions de convergence.

Remarquons que le choix : $f^{(0)}(\mathbf{v}) = f_{eq}(\mathbf{v})$ fait par Montgomery et Gorman n'est pas unique, pas plus que le choix $f^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, 0) = 0$. Le choix $f_{(\mathbf{v})}^{(0)}(\mathbf{v}) = f_{eq}(\mathbf{v})$ est commode lorsqu'on veut étudier les petites perturbations d'un plasma en équilibre, pour garantir que $f^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ est petit; mais il suffit pour cela que $f^{(0)}(\mathbf{v}) \approx f_{eq}(\mathbf{v})$. De plus, pour simplifier l'écriture, il convient de choisir $f^{(0)}(\mathbf{v})$ tel que

$$\int f^{(0)}(\mathbf{v})\, d^3v = \int f_{eq}(\mathbf{v})\, d^3v.$$

La seule condition à laquelle doit satisfaire encore $f^{(0)}(\mathbf{v})$ est

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial}{\partial x}\right) f^{(0)}(\mathbf{v}) = 0$$

dont la solution n'est pas unique.

L'analyse de l'article de Montgomery et Gorman montre que les positions de tous les pôles de $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(n)}$ sont déterminées uniquement par les positions des pôles des fonctions $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(r)}$ d'ordre r, inférieur à n, et donc finalement par les propriétés de $f^{(0)}(\mathbf{v})$. Mais $f^{(0)}(\mathbf{v})$ n'étant pas uniquement déterminé, il n'est pas difficile de voir que les pôles de $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(1)}$ et donc de tous les $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(n)}$ peuvent être modifiés ou augmentés en nombre par de petites modifications de $f^{(0)}(\mathbf{v})$.

Par exemple, un changement aussi petit qu'il soit de la température de la fonction d'équilibre, modifiera un peu les positions de tous les pôles. Or l'énergie totale du plasma, donc sa température sont indéterminées dans la mesure où l'on admet qu'il y a une certaine énergie associée à la perturbation. D'autre part, on peut choisir la fonction $f^{(0)}(\mathbf{v})$ aussi voisine qu'on veut de $f_{eq}(\mathbf{v})$, mais telle que $\partial/\partial v_x \int f^{(0)}(v_x, v_y, v_z)\, dv_y\, dv_z$ soit nul pour une valeur donnée de v_x; il en résulte un pôle de plus pour $\varphi_{\mathbf{k},p}^{(1)}$, sur l'axe imaginaire des p, pour une valeur particulière de $\mathbf{k}$ [$\mathbf{k} = (k_x, 0, 0)$].

Les équations couplées de Boltzmann et Poisson ont cependant une solution unique d'après Iordanskii ([4]) : donc les positions des singularités de $\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\mathbf{k},p}^{(n)}$ (ou plutôt du prolongement analytique de cette somme dans tout le plan des p) doivent être uniques.

Ainsi, on peut conclure des considérations qui précèdent que les pôles introduits par le choix arbitraire de $f^{(0)}(\mathbf{v})$ doivent disparaître quand on fait la somme de tous les ordres, sauf dans le cas où l'on aurait choisi, par

hasard, la fonction $f^{(0)}(\mathrm{v})$, qui donne pour les $\varphi^{(n)}_{\mathbf{k},p}$ des pôles qui sont précisément ceux de $\varphi_{\mathbf{k},p}$. Or on ne doit pas s'attendre *a priori* à ce qu'une telle fonction puisse exister.

De toute façon il n'y a aucune raison pour supposer que c'est la fonction $f_{eq}(\mathbf{v})$ qui remplit ces conditions.

Finalement, comme ce sont les pôles de $\varphi^{(1)}_{\mathbf{k},p}$ qu'on utilise pour évaluer l'approximation linéaire et comme ces pôles ne sont ni les pôles de $\varphi_{\mathbf{k},p}$ ni uniquement déterminés on voit grâce au travail de Montgomery et Gorman comment l'approximation linéaire est nécessairement mauvaise. On voit en même temps que le développement de ces auteurs n'a aucune raison d'être uniformément convergent.

(1) D. MONTGOMERY, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1077.
(2) D. MONTGOMERY et D. GORMAN, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1309.
(3) L. LANDAU, *J. Phys. U.S.S.R.*, 10, 1946, p. 25.
(4) S. IORDANSKII, *Dokl. Akad. Nauk. U.S.S.R.*, 127, 1959 p. 509.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Passage de courants de forte intensité dans une décharge filiforme émise par une pointe fine.* Note de M. **Maurice Skowronek**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Une batterie de condensateurs de $4\ \mu f$, 90 kV, 18 kJ est déchargée dans un fin canal d'air ionisé à la pression atmosphérique. Le courant maximal est $1,8.10^5$ A. Les spectrogrammes pris dans différentes sections montrent l'existence d'un cylindre de plasma très fortement ionisé de diamètre maximal 0,26 cm, où la pression est évaluée à 3.10^3 kg/cm².

1. *Principe de la méthode.* — Ainsi que nous l'avons décrit [(1), (2), (3)], si, dans l'effet couronne positif la pointe P_1 est assez fine, il se crée un filament de gaz ionisé stable unissant les électrodes P_1 et P_2 (*fig.* 1). Nous utilisons des pointes d'un rayon extrême inférieur à 5.10^{-5} cm. P_1 est porté à + 16 kV environ, dans l'air atmosphérique. Le canal formé présente un rayon initial inférieur à 5.10^{-4} cm. Nous déchargeons dans ce canal fin une batterie de condensateurs. L'expérience réalise une synthèse des éclairs où la préionisation se propage par un effet de pointe dû à la décharge pilote et où un très fort courant passe par de fins canaux (4). Elle est analogue aux explosions de fils métalliques, le canal préionisé jouant le rôle de fil.

2. *Dispositif expérimental.* — La batterie de condensateurs C (*fig.* 1) de capacité : $4,4\ \mu$F peut être chargée jusqu'à 90 kV. L'énergie totale disponible est donc 18 kJ. L'éclateur à boules (E) commandé par un signal lumineux sert d'interrupteur rapide. Le temps de déclenchement est constant à $\pm 1\ \mu$s près. La lentille L_1 projette sur la fente F_1 l'image des pointes. F_1 permet ainsi d'isoler une tranche d'espace. Cette image est reprise par L_2 qui forme l'image de F_1 en F'_1 sur une plaque photographique, après réflexion sur le miroir tournant M. La lentille L_3 forme l'image d'une étincelle auxiliaire *e* sur la cellule de commande de l'éclateur E. Le déclenchement n'aura lieu que si le miroir est en position favorable pour l'enregistrement. La fréquence de répétition de *e* est suffisante pour que le déclenchement se produise moins de 2 s après l'ouverture des obturateurs.

Une caméra Beaudoin, à fente F_2 et à tambour tournant est braquée sur la même région de la décharge. Une lentille en silice fondue projette une image agrandie du système de pointes sur la fente F_3 d'un spectrographe à optique de quartz. Toutes les fentes F_1, F_2, F_3 sont horizontales alors que le système de pointes est vertical.

3. *Caractéristiques de la décharge.* — Un diviseur de tension mixte résistant-capacitif de rapport 1/2 000 fournit les variations de la tension en fonction du temps. Une cellule photoélectrique reçoit le flux lumineux émis par la décharge. Les deux signaux tension et lumière, sont distribués sur un oscillographe à deux voies (*fig.* 2).

A l'aide de la sinusoïde amortie, il est aisé de calculer les paramètres

de la décharge. Pseudo-période : 10,4 μs. Amortissement : 0,75. On en déduit l'inductance du circuit

$$L = \frac{T^2}{4\pi^2 C} = 0{,}63\,\mu\mathrm{H} \qquad \text{à condition que} \quad R^2 \ll \frac{4L}{C}.$$

La résistance se calcule immédiatement à l'aide de l'amortissement

$$\frac{RT}{2L} = \mathrm{Log}\,\frac{V_0}{V_1} = \mathrm{Log}\,1{,}33 \qquad \text{et} \qquad R = 3{,}4.10^{-2}\,\Omega,$$

la condition est bien réalisée.

Le courant maximal au cours de la première période est

$$i_{max} \simeq V_0 \sqrt{\frac{C}{L}} \exp - \frac{RT}{2L} = 1{,}8.10^5\,\mathrm{A}.$$

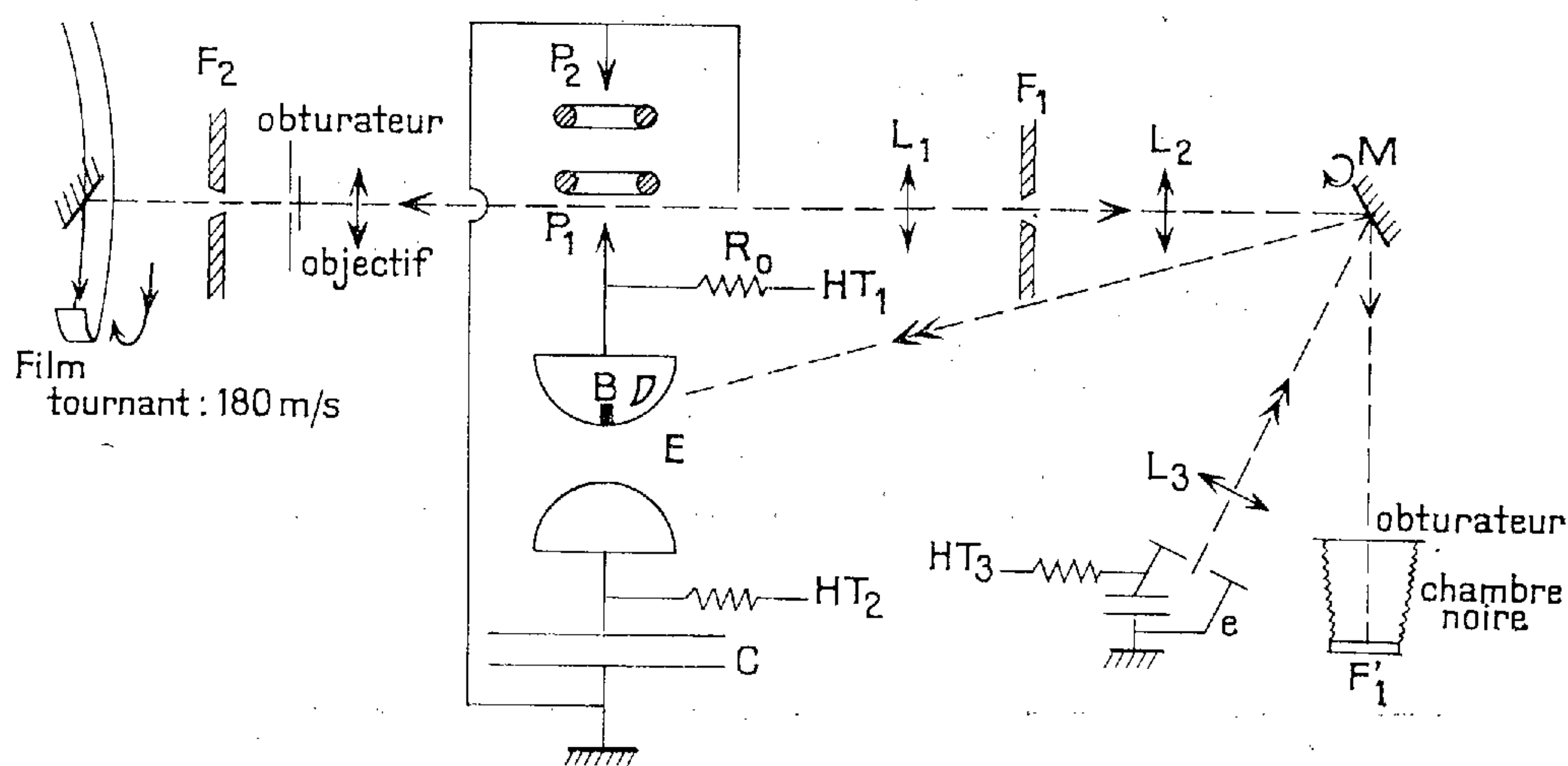


Fig. 1.

L'énergie dépensée dans la première période est

$$\frac{1}{2} C V_0^2 \left[- \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 \right] = 10\,k\mathrm{J},$$

V_0 et V_1 sont respectivement la tension initiale et la tension au bout d'une période. Sur le signal de cellule on voit que le temps d'illumination principal est de l'ordre d'une période, soit 10 μs. Le diamètre de la décharge est fourni par l'examen des spectrogrammes (*fig.* 3).

On observe une zone axiale à limite bien définie, émettant un fort rayonnement continu qui se prolonge loin dans l'ultraviolet. Sur le spectre continu apparaissent des raies en absorption produites par les parties périphériques moins chaudes. Ces raies sont des raies du tungstène, de quelques impuretés (Na, Ca, Cu). De part et d'autre du canal central apparaissent des raies en émission, qui sont produites après la décharge principale

et en dehors du canal central par le plasma en expansion. La raie D du Na se trouve en émission à l'extérieur et en absorption à l'intérieur.

Nous considérons la zone étroite comme l'extension maximale de la décharge 0,26 cm. Le champ magnétique à la surface du cylindre chaud lors du maximum de courant est $2,77.10^5$ gauss et la pression magnétique correspondante est $3,10^3$ kg/cm^2.

4. *Géométrie cylindrique de la décharge.* — Nous avons visé dans le spectrogramme (*fig.* 3) la région immédiatement au voisinage de la pointe P_1 haute tension. Nous plaçons maintenant la fente du spectrographe, de telle manière qu'elle intercepte une zone au milieu des électrodes. Le spectrogramme obtenu est identique au précédent. Le diamètre de ce cylindre chaud est aussi 0,26 cm. Ainsi la décharge reste cylindrique d'un bout à l'autre de l'introde, son diamètre maximal ne dépassant pas 0,26 cm.

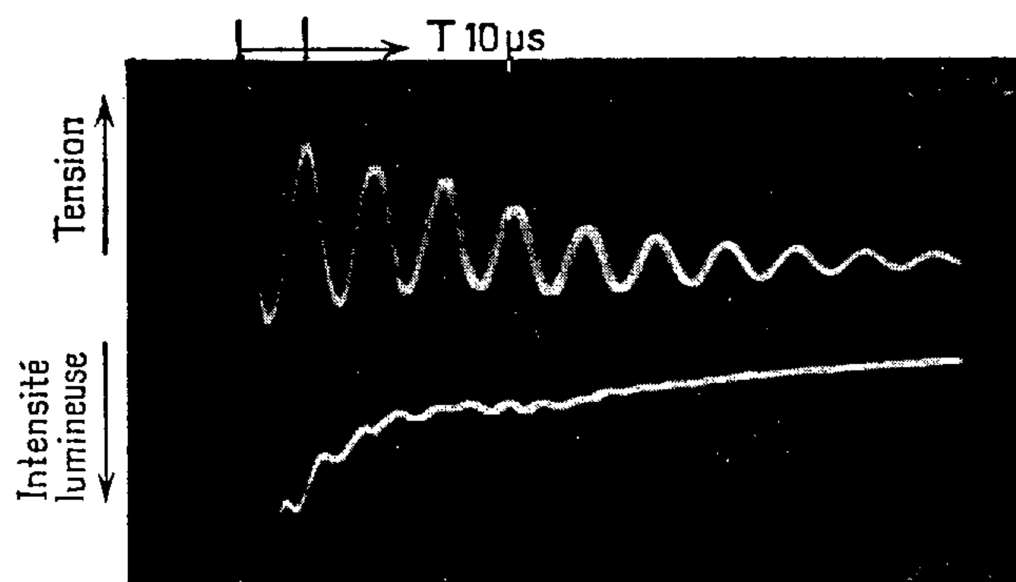


Fig. 2.

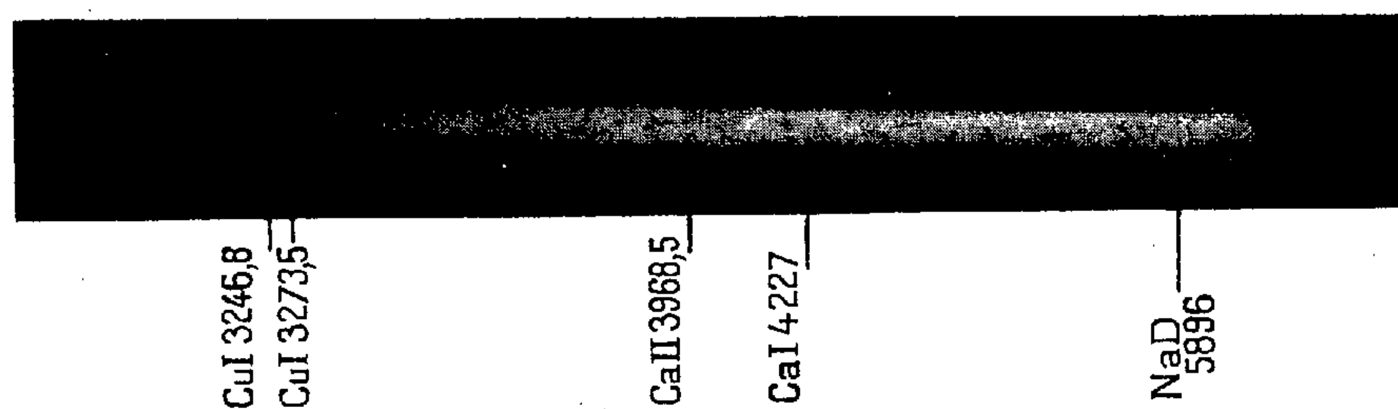


Fig. 3.

5. *Conclusion.* — Nous avons décrit un dispositif qui permet le passage de forts courants dans un canal de gaz ionisé. Ce canal filiforme reste bien délimité malgré son changement de diamètre.

Nous exposerons dans une prochaine publication, les résultats obtenus par l'analyse au miroir tournant et à la caméra à tambour.

(1) M. SKOWRONEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1808.
(2) M. SKOWRONEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1989.
(3) F. CABANNES et M. SKOWRONEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2344.
(4) M. G. BUCHET et al., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2946.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, Bellevue.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un nouveau modèle de dynamo-unipolaire auto-excitée.* Note de M. **Christian Rioux**, transmise par M. Francis Perrin.

En vue de la production de champs magnétiques intenses, nous avons étudié une dynamo homopolaire auto-excitée à contacts liquides dont la particularité est de ne posséder aucun matériau ferromagnétique dans sa construction, permettant au champ magnétique d'excitation de dépasser le seuil de saturation habituel, et d'obtenir ainsi de hautes puissances massiques.

La construction d'une petite machine sans matériaux ferromagnétiques nous a permis d'atteindre en court-circuit un courant de l'ordre de 300 000 A.

La production de champs magnétiques intenses nécessite l'accumulation d'une énergie considérable devant être libérée en un temps court, inférieur à la seconde.

Nous avons repris l'idée bien connue d'accumuler l'énergie sous forme cinétique et d'effectuer la transformation énergie mécanique-énergie électrique à l'aide d'une dynamo spéciale homopolaire à contacts liquides et haute puissance massique. Pour obtenir cette puissance, nous projetons d'employer des champs magnétiques d'excitation élevés, de l'ordre de 100 000 gauss.

Un début d'expérimentation a été entrepris à l'aide d'une petite machine, branchée en court-circuit sur elle-même, qui se caractérise par l'absence de matériaux ferromagnétiques dans sa structure.

Description. — Soit un rotor (1) pouvant tourner à vitesse angulaire élevée autour d'un axe $\alpha\beta$, et un stator (2), de révolution autour du même axe $\alpha\beta$ (*fig.* 1).

Le stator et le rotor présentent des faces circulaires en regard, faces séparées par un intervalle susceptible d'être comblé par un métal liquide tel que du mercure. Stator et rotor sont en matériaux conducteurs.

Soit un champ magnétique extérieur dont les lignes de force sont radiales. Il induit entre les points A et C du rotor en mouvement une force électromotrice. Fermons le circuit conducteur annulaire par une injection de métal liquide dans l'intervalle stator-rotor. La force électromotrice induite provoque le passage de courants $\vec{I}$ situés dans des plans passant par l'axe $\alpha\beta$: nous avons constitué une dynamo à excitation séparée branchée en court-circuit.

La dynamo ainsi réalisée peut être auto-excitée si le passage du courant dans l'ensemble rotor-stator s'accompagne de la formation d'un champ magnétique radial. Pour cela, nous feuilletons les parties du stator hachurées (hachures croisées) sur la figure 1, de façon que les lignes du courant $\vec{I}$ soient hélicoïdales. Pour préciser ce feuilletage, effectuons une coupe de

l'ensemble stator-rotor par un cylindre BDEF d'axe $\alpha\beta$, et développons-là sur un plan (*fig.* 2). Le feuilletage du stator est constitué par des rainures taillées dans la masse et comblées d'isolant. Les flèches indiquent le trajet suivi par le courant.

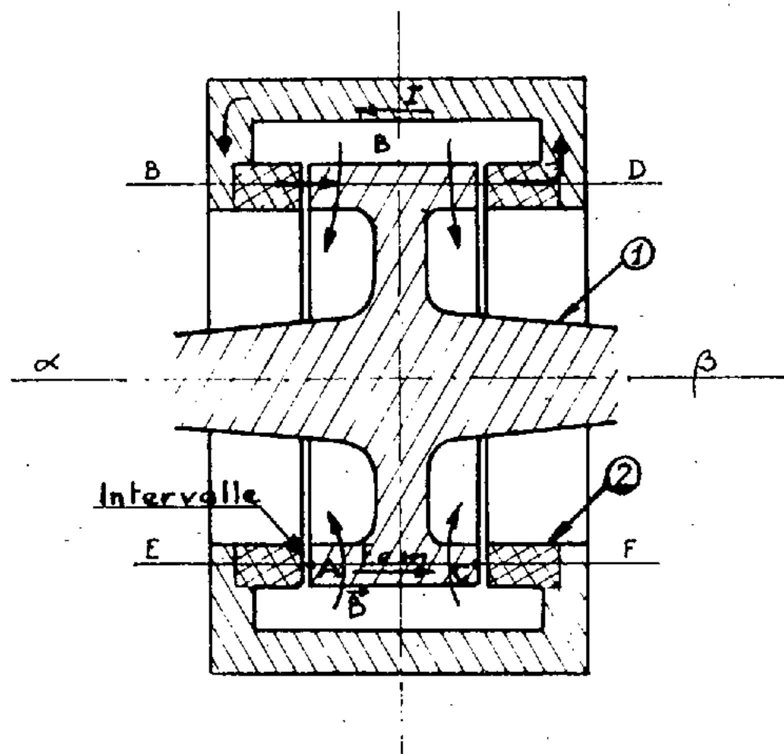


Fig. 1.

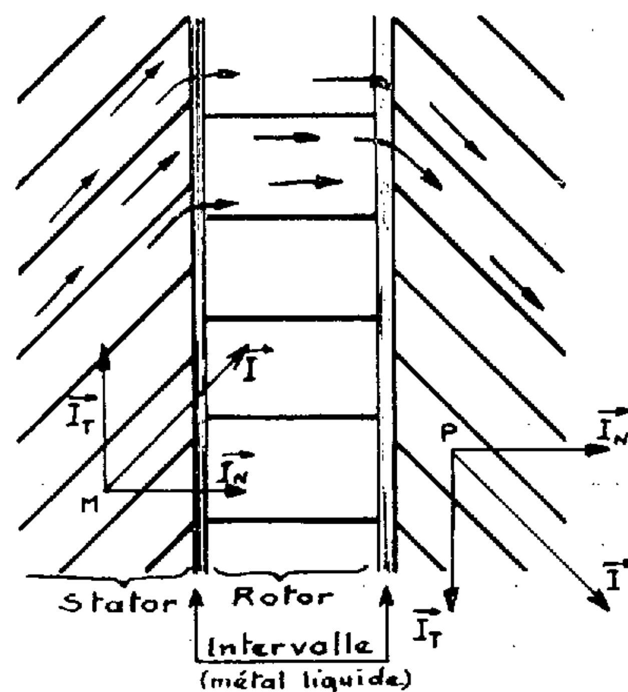


Fig. 2.

En des point M et P du stator, considérons un vecteur courant $\vec{I}$. Ce dernier suit la configuration donnée par le feuilletage et peut être décomposé en courants normaux $\vec{I}_N$ et tangentiels $\vec{I}_T$. Les composantes I_T

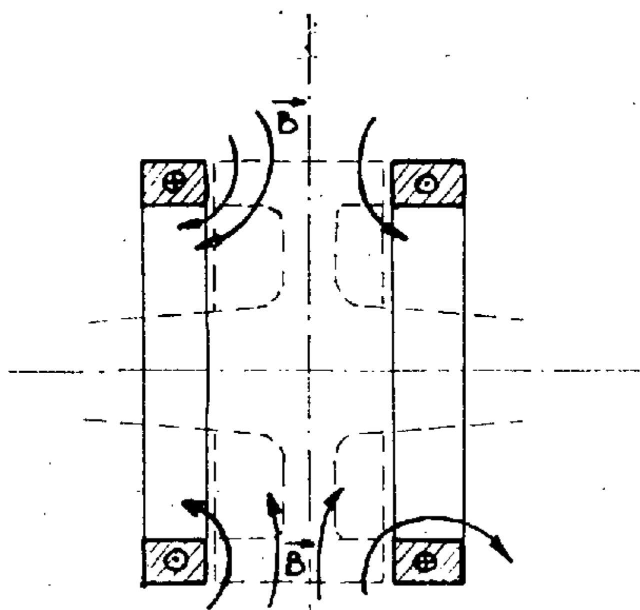


Fig. 3.

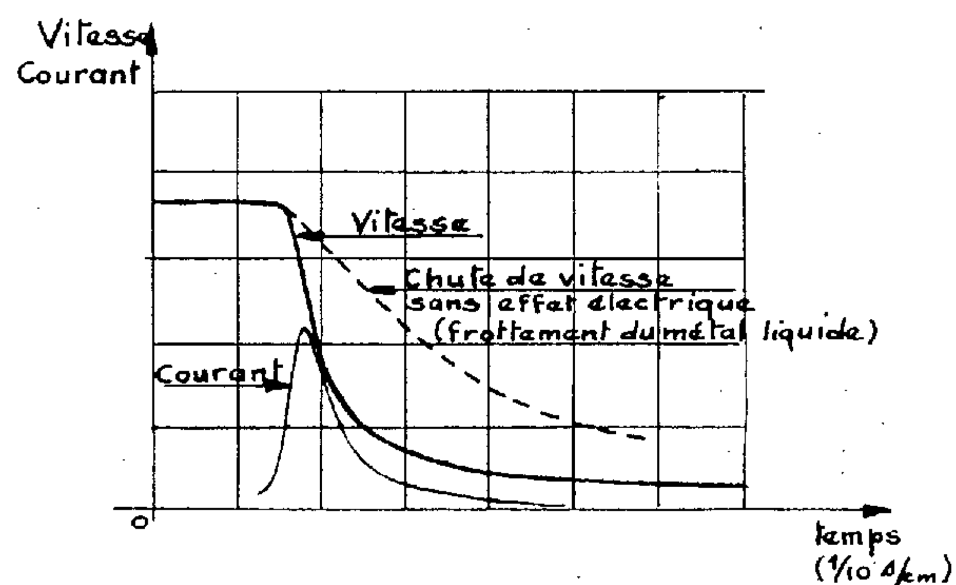


Fig. 4.

se comportent comme deux spires de courant qui indiquent sur le rotor un champ radial (*fig.* 3) : nous avons réalisé une machine auto-excitatrice.

Expérimentation. — Le rotor, lancé à grande vitesse à l'aide d'un moteur de faible puissance (0,5 ch), est mis brutalement en contact électrique avec le stator par injection de mercure dans l'intervalle rotor-stator.

Un champ magnétique initial petit donné par une bobine annexe amorce dans la machine une décharge électrique de forte intensité. Dans le même temps, le rotor est violemment freiné.

Les courants circulant dans la section annulaire atteignent 300 000 A environ. La puissance électrique dissipée est de l'ordre de 100 kW durant la décharge. Le temps de passage du courant est de 1/10e de seconde. Le champ engendré dans le circuit torique rectangulaire intérieur au stator atteint 5 000 gauss.

La figure 4 donne l'allure de la chute de vitesse du rotor et de la pointe d'intensité obtenue.

SPECTROSCOPIE. — *Influence d'impuretés d'argent sur la série excitonique jaune de la cuprite.* Note de MM. **Claude Schwab**, **Manuel Sieskind**, **Jean-Paul Adloff** [1] et **Serge Nikitine**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié, à 4°K et à 77°K, le spectre d'absorption de la cuprite dopée : la série jaune se déplace vers les grandes longueurs d'onde en fonction de la concentration en Ag croissante. Le dosage de l'argent se fait à l'aide de l'isotope radioactif ^{110}Ag. On peut comparer cet effet au déplacement thermique observé sur Cu_2O pur. La séparation spin-orbite semble augmenter avec la concentration en Ag, ce qui est conforme à une suggestion d'Elliott.

Introduction. — Le spectre d'absorption de Cu_2O pur aux basses températures comprend deux séries de raies hydrogénoïdes convergeant vers des bords d'absorption continue : une série jaune et une série verte [(2), (3), (4)]. Ce spectre a pu être attribué à des transitions excitoniques de deuxième classe [(5), (6), (7)]. Il était important de connaître l'effet d'impuretés sur le spectre excitonique : perturbation du spectre fondamental, apparition de raies nouvelles, etc. Nous avons introduit de l'argent dans la cuprite (8), dont l'oxyde Ag_2O a la même structure que Cu_2O. Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude du comportement de la série jaune.

Préparation des échantillons. — Pour introduire l'argent dans la cuprite, nous avons réalisé des alliages Cu-Ag que nous avons oxydés. Ils sont préparés par fusion sous vide des métaux dans un creuset en alumine frittée et un four à induction. Les lingots d'alliages sont laminés à froid et découpés en lames minces d'environ 20 μ d'épaisseur. Ces lames sont oxydées sous une pression réduite d'air à haute température (900 et 1000°C).

Dosage des échantillons. — Une méthode de dosage physique a été choisie pour déterminer la teneur en argent des échantillons. Nous avons marqué l'argent à l'aide de l'isotope ^{110}Ag, créé par activation. Le rayonnement γ émis par l'échantillon permet alors son dosage par comparaison avec le rayonnement émis par une source-étalon, dont on connaît la teneur en argent. L'étalon est formé de copeaux prélevés sur un alliage Cu-Ag, analysé par voie chimique habituelle.

Nos mesures d'activité n'étant que des mesures relatives, il est nécessaire de mesurer l'activité de l'échantillon dans des conditions identiques à celles de l'étalon.

La précision de l'analyse dépend essentiellement de la précision des mesures de radioactivité. L'erreur sur le dosage est négligeable devant les autres causes d'erreurs. Finalement, l'erreur relative peut être estimée à 10 %.

Résultats expérimentaux. — Nous avons fait l'étude spectrophotographique de la série jaune dans la cuprite dopée, à 77 et 4°K. Nous observons un déplacement de l'ensemble de la série jaune vers les grandes longueurs

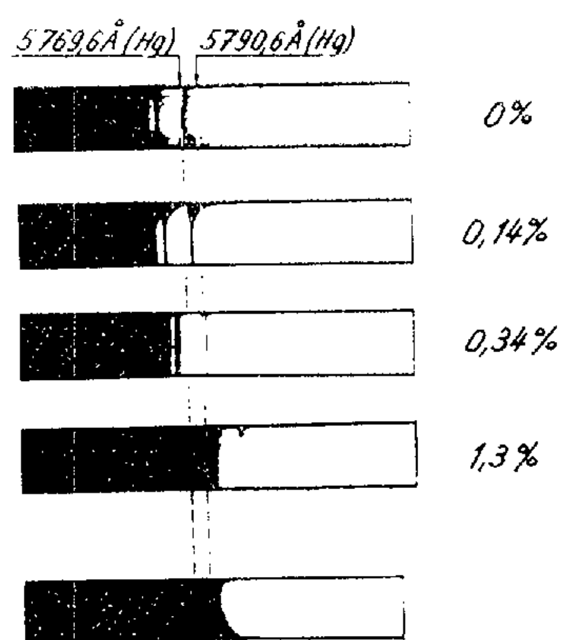
d'onde, en fonction des concentrations croissantes en Ag (*fig.* 1). Ce déplacement s'accompagne d'un élargissement des raies et de la disparition progressive des raies de nombre quantique élevé.

La figure 2 montre le déplacement à 4°K de la raie $n = 2$ de la série jaune de la cuprite dopée, en fonction du pourcentage d'argent introduit. On peut admettre, en première approximation, que ce déplacement suit une loi linéaire en fonction de la concentration, soit :

$$\lambda_{n=2}(\text{Å}) = 5\,772 + 5\,590p \quad \text{à } 4^\circ\text{K},$$
$$\lambda_{n=2}(\text{Å}) = 5\,792 + 5\,890p \quad \text{à } 77^\circ\text{K},$$

p étant le pourcentage atomique d'argent ($p < 2\,\%$).

Qualitativement, nos résultats sont en accord avec ceux de Maier (9). Le désaccord peut provenir de la dispersion des résultats.



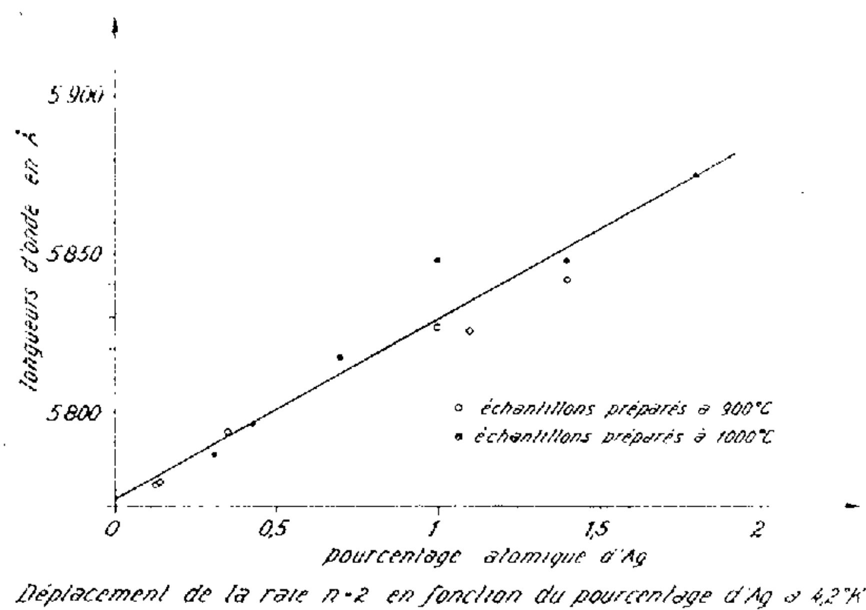


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Comparaison des spectres d'absorption d'échantillons de différentes teneurs en argent et d'un échantillon de Cu_2O pur (série jaune de Cu_2O à 4°K).

Fig. 2. — Déplacement de la raie $n = 2$ de la série jaune de la cuprite à 4°K en fonction du pourcentage d'argent introduit.

Conclusion. — Des déplacements de raies et leurs élargissements analogues à ceux observés ont été obtenus sur la cuprite pure en faisant varier la température [(10), (7)]. On sait que la variation thermique est proportionnelle au carré de la température absolue. Ainsi, la racine carrée de la concentration serait, dans cet effet, un paramètre analogue à la température. On a souvent suggéré de comparer l'effet de la température avec une densité de défauts dans le cristal. Nos observations sont donc favorables à une telle comparaison.

Dans l'un des échantillons, la concentration d'argent était probablement variable d'un bord de la lame à l'autre. En formant l'image de l'échantillon sur la fente du spectrographe, nous avons obtenu des raies d'absorption

courbes (*fig.* 1). Ceci montrerait que la méthode se prêterait à une analyse quantitative de l'échantillon point par point.

Par ailleurs, comme l'a fait observer Elliott ([11]), un autre effet pourrait se superposer à celui que nous avons décrit. En effet, la séparation spin-orbite des ions Ag est beaucoup plus grande que celle des ions Cu. De ce fait, l'inclusion d'ions Ag dans la cuprite serait susceptible d'augmenter la séparation spin-orbite de la bande de valence ([12]) du cristal dopé si les hypothèses émises par Elliott et reprises par Grun, Sieskind et Nikitine ([12]) sont justes. Dans ce cas, l'intervalle entre les séries jaune et verte devrait être plus grand dans la cuprite dopée. Des résultats fragmentaires obtenus sur la série verte semblent confirmer cette idée.

(1) Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.

(2) M. Hayashi et K. Katzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, p. 599.
(3) E. F. Gross et N. A. Karriev, *C. R. Akad. Sc. U.R.S.S.*, 84, 1952, p. 471.
(4) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67.
(5) S. Nikitine, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 621.
(6) S. Nikitine, *Progress in Semiconductors*, 6, 1962, p. 233.
(7) J.-B. Grun, *Thèse Doctorat d'État*, 1962; *Revue d'Optique* (sous presse).
(8) C. Schwab, *Thèse de 3e Cycle*, 1962, Strasbourg.
(9) G. Maier, *Z. Physik*, 160, 1960, p. 527.
(10) S. Nikitine, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1987.
(11) R. J. Elliott, Communication privée.
(12) J. B. Grun, M. Sieskind et S. Nikitine, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 119.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux de* ^{57}Fe *dans les champs hyperfins du ferrite de lithium ordonné.* Note (*) de MM. **Le Dang Khoi** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le ferrite de lithium ordonné Fe_5LiO_8, les fréquences de résonance nucléaire de ^{57}Fe, étudiées entre 20 et 360°K, suivent bien la variation thermique des aimantations spontanées partielles des sites A et B. Les fréquences sont (en MHz) à l'ambiance $\nu_A = 68{,}89$; $\nu_B = 70{,}80$ et extrapolées au zéro absolu $\nu_A = 71{,}34$; $\nu_B = 74{,}36$.

Dans le ferrite de lithium Fe_5LiO_8, spinelle, deux atomes Fe occupent les sites tétraédriques A tandis que les sites octaédriques B sont occupés par trois atomes Fe et un atome Li. Fe_5LiO_8 existe sous deux formes, l'une cubique à faces centrées où il y a désordre sur les sites B, l'autre où les atomes de Fe et de Li s'ordonnent sur les sites B. C'est la forme ordonnée, préparée au-dessous de 750°C et appartenant au groupe $P4_33$ (O_6) (1) que nous avons étudiée après un contrôle aux rayons X des raies caractéristiques de surstructure.

Le spectre Mossbauer de ^{57}Fe ne fournit qu'*une* valeur du champ hyperfin $H = 508 \pm 20$ kOe dans Fe_5LiO_8 (2). Étant donnée sa précision naturellement limitée, nous pensons pouvoir, par la résonance magnétique nucléaire, mettre en évidence *deux* résonances du fer correspondant aux sites A et B, car d'après la théorie du ferrimagnétisme de Néel (3) il n'y a *a priori* aucune raison que les champs hyperfins en A et B soient égaux, leurs champs moléculaires ne l'étant pas.

Nous avons observé effectivement deux raies de résonance à 70,80 et 68,89 MHz correspondant à des champs hyperfins de 506 et 492 kOe à température ordinaire (20°C).

La variation des fréquences de résonance en fonction de la température (de 20 à 360°K) (*fig.* 1) montre que l'écart des deux raies augmente à mesure que la température diminue. Les valeurs extrapolées au zéro absolu des fréquences de résonance respectives sont 74,36 et 71,34 MHz. En supposant les deux fréquences proportionnelles aux aimantations spontanées partielles, nous pouvons calculer l'aimantation spontanée totale suivant le modèle ferrimagnétique de Néel.

Mais comme les deux raies ont à peu près la même intensité, on ne peut les attribuer avec certitude aux sites A et B.

Nous avons alors fait le calcul pour les deux cas possibles : la raie A, ou la raie B correspond à la fréquence la plus élevée. Les courbes de variation thermique de l'aimantation spontanée réduite σ_s/σ_{0s} ainsi obtenues sont tout à fait différentes l'une de l'autre (*fig.* 2). La courbe II

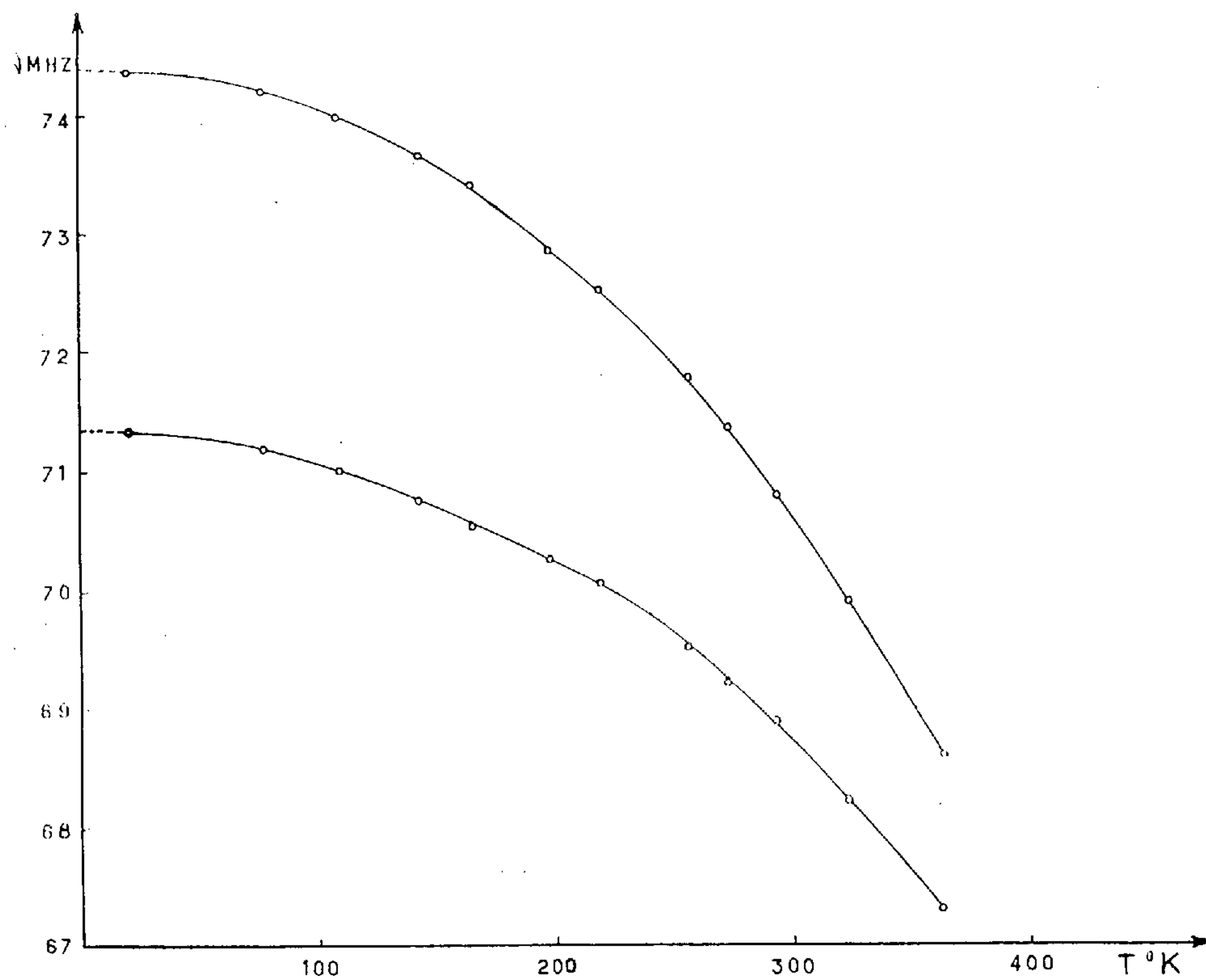


Fig. 1. — Variation des fréquences de résonance nucléaire magnétique de ^{57}Fe dans Fe_5LiO_8 ordonné en fonction de la température.

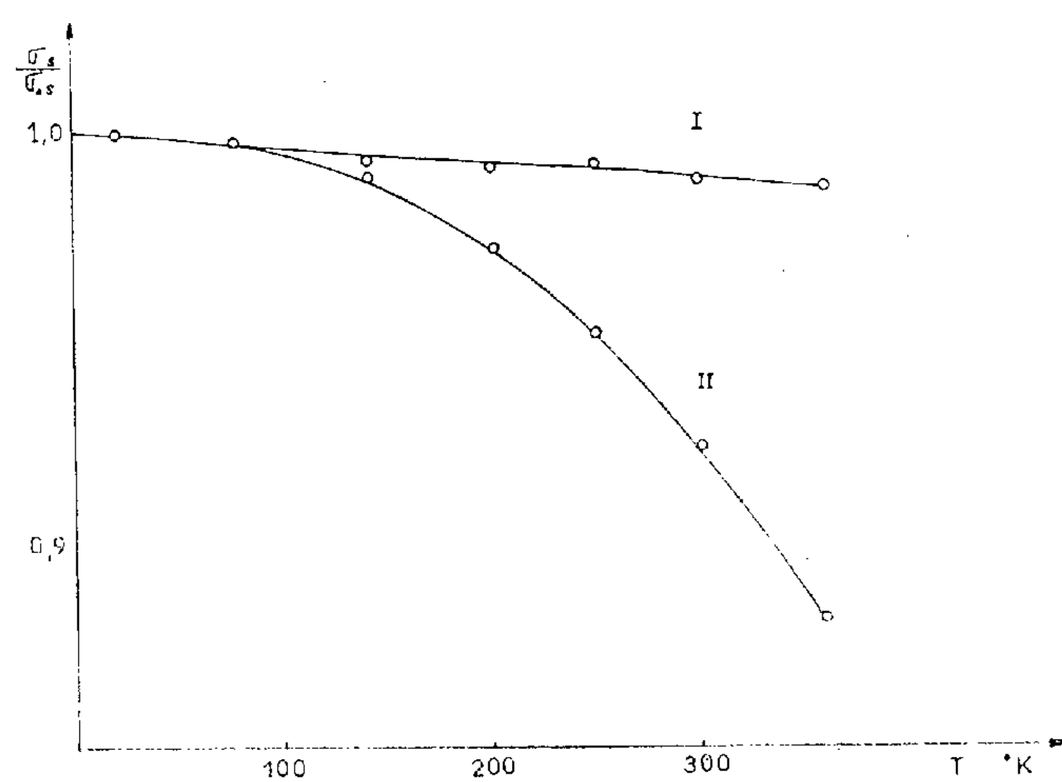


Fig. 2. — Aimantation réduite σ_s/σ_{0s}' en fonction de T,

$$\sigma_s = \sigma_B - \sigma_A.$$

Les courbes I et II sont calculées dans l'hypothèse que la fréquence la plus élevée appartient respectivement aux sites A et B. La courbe II se confond avec les mesures magnétiques.

correspondant au second cas se confond pratiquement avec les valeurs expérimentales [(4), (5), (6)]. Nous en tirons les conclusions suivantes :

— le champ hyperfin aux sites B est le plus élevé;

— pour ce corps la proportionnalité entre la fréquence et l'aimantation partielle est vérifiée, autrement dit l'interaction hyperfine est purement scalaire $\left(\mathcal{H} = A\,\vec{I}.\vec{S}\right)$ et la constante de couplage A ne dépend pratiquement pas de la température, tout au moins jusqu'à 360°K. Remarquons que cette loi de proportionnalité valable pour le fer naturel (7) n'est pas obligatoirement vérifiée pour d'autres corps ferromagnétiques;

— l'allure des courbes ν (T) montre que l'aimantation spontanée du sous-réseau A tend vers la saturation plus vite que celle du sous-réseau B, en accord avec les aimantations spontanées partielles calculées dans les ferrites (2) selon la théorie de Néel [(3), (6)] et avec les résultats de la diffraction neutronique (8).

Il faut signaler aussi que l'amplitude du signal de résonance reste pratiquement indépendante de la température, ce qui semble justifié par le fait que le champ coercitif de ce ferrite varie peu en fonction de la température (4).

Nous n'avons vu aucune raie de résonance dans le ferrite de lithium désordonné, ainsi que dans les ferrites de nickel et de cobalt qui sont des spinelles inverses désordonnés sur les sites B et dans les ferrites de manganèse qui est presque normal (à 90 %) (9). En effet, le désordre entraîne une dispersion importante des fréquences de résonance.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) P. B. BRAUN, *Nature*, 170, 1952, p. 1123.

(2) W. H. KELLY, V. J. FOLEN, M. HASS, W. N. SCHREINER et G. B. BEARD, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 80.

(3) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

(4) A. N. GORYAGA et LIN CHANG-TA, *Soviet Physics Jetp*, 14, 1962, p. 503.

(5) E. W. GORTER, *Thèse*, Leyden, 1954 et *Philipps, Res. Rep.*, 9, 1954, p. 403.

(6) G. T. RADO et V. J. FOLEN, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 62.

(7) D. E. NAGLE, H. FRAUENFELDER, R. D. TAYLOR, D. R. F. COCHRAN et B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 364.

(8) T. RISTE et L. TENZER, *J. Phys. Chem. Sol.*, 19, 1961, p. 117.

(9) J. M. HASTINGS et L. M. CORLISS, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 328.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Centre d'Études nucléaires et École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

COUCHES MINCES. — *Adsorption et condensation de gaz résiduels sur des couches minces refroidies sous vide.* Note de MM. **Henri Barras**, **Roger Philip** et **René Rivoira**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On a mesuré, sous vide, le facteur de réflexion d'une couche mince d'or refroidie au voisinage de — 55°C. De grandes variations de ce facteur ont été observées au cours du temps. Ces variations semblent dues à des condensations se produisant à la fois sur la couche métallique et sur son support lorsqu'on les refroidit.

Un appareillage [1] a été mis au point pour déposer et étudier sous vide des couches minces métalliques. Les dépôts étaient effectués sous une pression voisine de 10^{-5} torr et sur un support en quartz maintenu à une température de l'ordre de — 55°C. Les facteurs de réflexion et de transmission d'un certain nombre de couches métalliques ont été ainsi mesurés.

Ces mesures, apparemment très précises (0,5 %), ont conduit cependant à des résultats assez décevants. En effet, si les mesures relatives à une même couche sont comparables entre elles, elles sont très souvent en désaccord avec celles effectuées sur d'autres couches, préparées dans les mêmes conditions.

De plus, l'étude des propriétés optiques d'une couche en fonction de la longueur d'onde conduit quelquefois à des résultats qui paraissent aberrants.

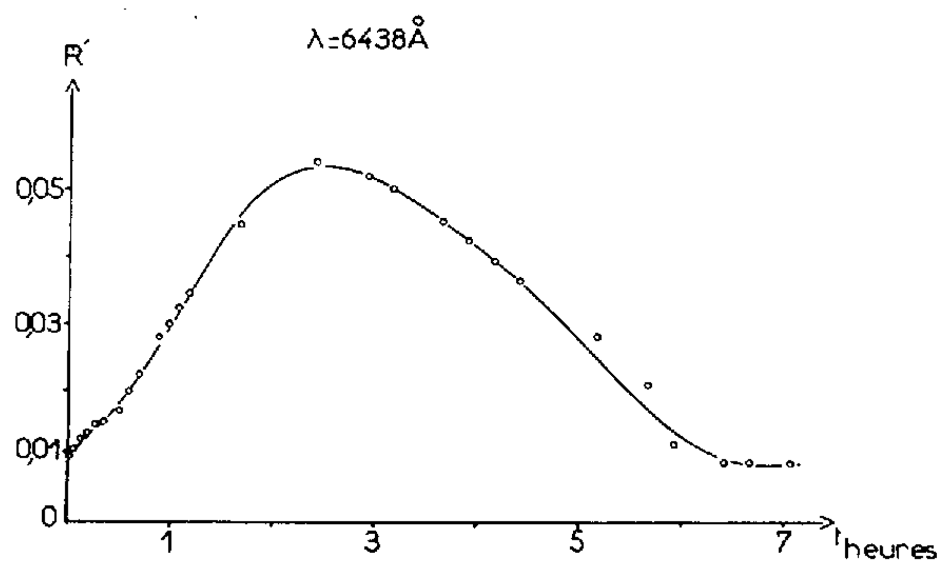


Fig. 1.

Nous avons ainsi été amenés à vérifier si ces irrégularités n'étaient pas dues à une certaine évolution de la couche sous vide et à basse température. Nous avons donc mesuré, en un point précis d'une couche mince d'or et pour une radiation donnée, le facteur de réflexion côté support R' et nous avons étudié ses variations en fonction du temps. Nous avons obtenu la courbe représentée sur la figure 1. Une évolution se produit donc. Elle est lente (les mesures ont duré sept heures) et peut passer inaperçue. Pourtant on se rend compte que les résultats des mesures effectuées sur cette couche durant la première heure qui suit sa formation

n'ont rien de comparable avec les résultats de celles qu'on pourrait effectuer 2 h après. Or, la détermination complète des caractéristiques optiques d'une couche demande 3 à 4 h de mesures. De là les résultats incohérents signalés ci-dessus.

Pour préciser la nature de cette évolution, nous avons repris l'étude précédente en mesurant le facteur de réflexion d'une couche mince d'or

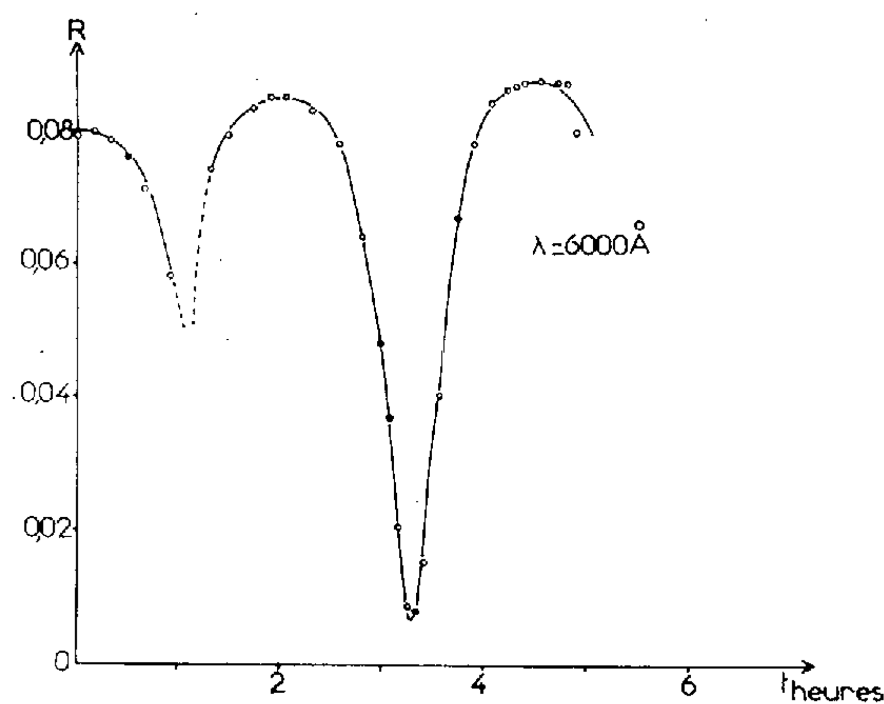


Fig. 2.

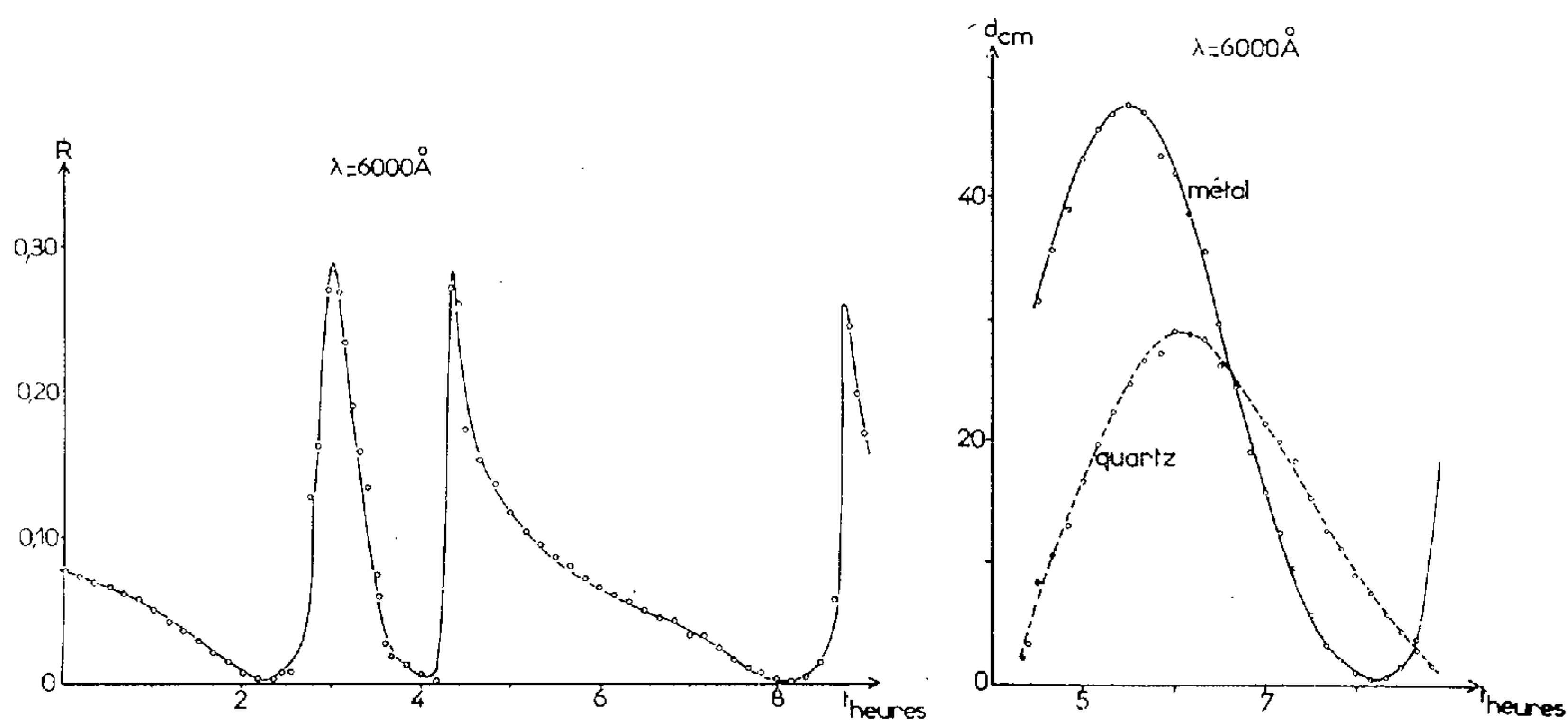


Fig. 3.

Fig. 4.

du côté opposé au support et en suivant ses variations en fonction du temps. Nous désirions savoir si la couche finissait par se stabiliser. Nous avons ainsi pu tracer la courbe de la figure 2. Nous avons refait ces mesures les jours suivants (*fig.* 3) sans jamais sortir la couche à l'air. Nous sommes arrivés aux constatations suivantes :

1° La couche étant maintenue sous vide, nous l'avons laissée revenir à la température ambiante puis nous l'avons refroidie à nouveau aux environs de — 55°. Nous avons repété plusieurs fois cette expérience. Nous avons constaté, que les premières mesures du facteur de réflexion R

effectuées chaque fois une heure après le début du refroidissement de la couche, donnaient toutes à peu près le même résultat. On obtient aussi la même valeur de R en étudiant la couche à la température ordinaire.

2° Le facteur de réflexion R de cette couche, mesuré pour une longueur d'onde donnée, semble osciller en fonction du temps entre un minimum pratiquement nul et un maximum. Ce dernier, de grandeur variable au cours du temps peut atteindre des valeurs considérablement-plus grandes que celles obtenues lors des premières mesures. Ces valeurs peuvent d'ailleurs changer d'une expérience à l'autre suivant l'importance de la pression résiduelle.

3° On sait que pour mesurer le facteur de réflexion d'une couche on compare le flux qu'elle réfléchit à celui qui est réfléchi par le support nu. Ce dernier flux devrait rester constant. Or, nous nous sommes aperçus, en maintenant le flux incident aussi constant que possible, que le flux réfléchi par le support en quartz Φ_Q variait à peu près sinusoïdalement au cours du temps (*fig.* 4) (sur cette courbe on a porté en ordonnées les élongations du galvanomètre de mesures). Le flux réfléchi par le métal Φ_M varie de façon analogue. Ces deux courbes, apparemment sinusoïdales, ont des amplitudes différentes et sont décalées l'une par rapport à l'autre.

La figure 3 montre comment le rapport Φ_M/Φ_Q peut varier d'un instant à l'autre. Or, ce rapport est proportionnel au facteur de réflexion de la couche qui varie donc lui aussi de façon importante.

Ces phénomènes sont dus vraisemblablement à une adsorption-condensation de gaz résiduels ou de vapeurs sur la lame de quartz et sur la couche métallique refroidie. Il se forme donc sur la lame de quartz aussi bien que sur la couche métallique une lame mince qui provoque l'apparition de phénomènes d'interférences. Ceci semble confirmé par l'expérience suivante.

Si l'on arrête le groupe de pompage, l'air pénètre peu à peu dans l'enceinte à vide par d'inévitables microfuites. Des condensations se produisent alors sur la lame refroidie. On constate que la période des phénomènes oscillatoires décrits plus haut diminue très rapidement. La couche condensée peut se matérialiser sous forme d'une légère buée aussi bien sur le quartz que sur le métal.

Cette adsorption-condensation, lorsqu'elle se produit, interdit toute mesure optique sur les couches minces refroidies. Le problème est donc de l'éliminer, mais il ne semble pas que les adsorbants communément utilisés soient efficaces, même lorsqu'on les refroidit eux-mêmes. La présence d'un piège auxiliaire à azote liquide ne s'est pas révélée plus efficace. De plus, des dépôts d'huile ont aussi été constatés parfois, malgré la présence d'un piège à azote liquide à la sortie de la pompe à diffusion. Ces diverses condensations se produisant sur la couche mince semblent favoriser les déchirures et dislocations dont il a été question par ailleurs [1].

[1] H. Barras, R. Philip et R. Rivoira, *Revue d'optique* (sous presse.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de l'émission électronique secondaire de quelques métaux en fonction de la température.* Note (*) de M. **René Simon**, Mme **Nicole Colombie**, MM. **Phan Van Chuong** et **Louis Dandurand**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'émission électronique des métaux cuivre, argent et or induite par bombardement d'ions argon d'énergie comprise entre 10 et 100 keV a été mesurée entre 20 et 450°C. L'expérience montre que le coefficient d'émission est indépendant de la température, en accord avec les hypothèses généralement admises pour interpréter l'émission secondaire sous l'action d'ions de cette énergie.

Il est bien connu [1] que l'émission électronique secondaire des métaux provoquée par un faisceau d'électrons primaires est indépendante de la température, tant du point de vue coefficient d'émission secondaire γ_i que du spectre d'énergie des secondaires émis. Par contre, pour les corps isolants ou les semi-conducteurs, γ_i diminue sensiblement (de l'ordre de 5 à 25 % selon la nature de la cible) lorsque la température de l'échantillon augmente de plusieurs centaines de degrés à partir de la température ordinaire.

Ce phénomène a été étudié théoriquement et peut s'expliquer de la manière suivante.

Lorsqu'un électron de la cible a acquis par interaction avec un électron primaire une certaine quantité d'énergie, celle-ci peut être dissipée de plusieurs façons différentes :

1° par interaction avec les électrons de valence;

2° par interaction électron-phonon;

3° par interaction avec les défauts de réseau.

Dans le cas des métaux, à cause de la grande densité d'électrons libres ($d \sim 10^{22}$ par centimètre cube), la première interaction est de beaucoup la plus probable des trois types cités d'interaction, et l'énergie du secondaire principal est presque entièrement dissipée dans le gaz d'électrons libres, en donnant naissance à un processus en cascade. La température du réseau n'aura donc aucune influence sur l'émission.

Il n'en est pas de même dans le cas d'isolants et de semi-conducteurs ($d \sim 10^{13}$ par centimètre cube); dans ce cas, les interactions 2 et 3 ont une probabilité non négligeable devant celle de l'interaction 1. L'intervention de l'interaction électron-phonon entraînera une influence de la température sur γ_i.

Il est probable que l'émission électronique de métaux et d'isolants provoquée par un faisceau d'ions d'énergie moyenne (10 à 100 keV) présente beaucoup d'analogies avec les phénomènes cités ci-dessus [2]. Certes, les mécanismes de choc permettant le transfert de l'énergie cinétique des ions incidents aux électrons du métal paraissent encore mal connus, malgré

quelques travaux récents ([3]), mais on peut penser que la dissipation d'énergie des ions secondaires produits doit présenter les mêmes caractéristiques.

Dans cette hypothèse, le coefficient γ_i des métaux bombardés par des ions ne doit pas changer avec la température; c'est ce que nous avons essayé de vérifier pour quelques métaux.

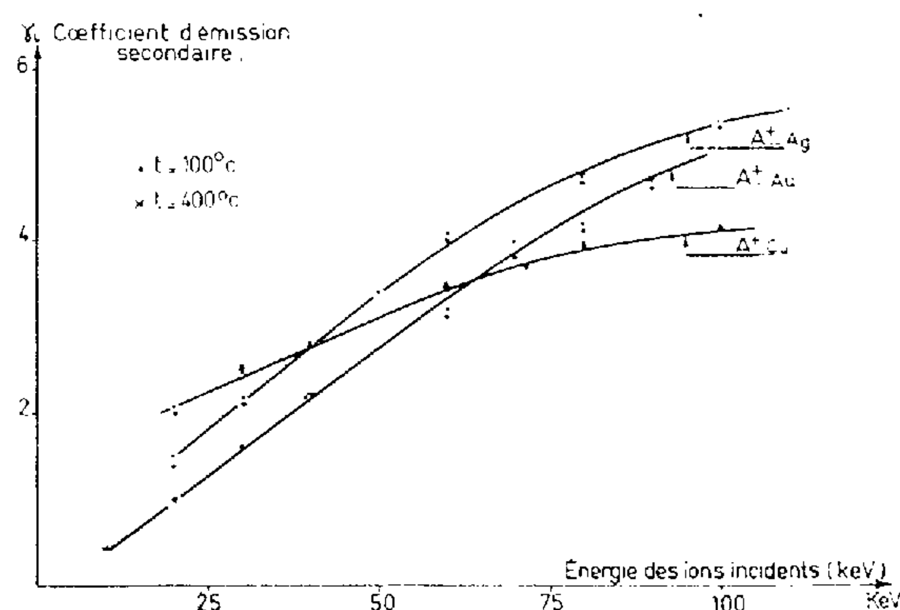


Fig. 1.

Le montage expérimental a déjà été décrit par certains d'entre nous ([4]). Les métaux étudiés sont des cibles polycristallines de cuivre, argent et or. Les électrons secondaires sont émis sous l'action d'un bombardement d'ions A^+ d'énergie cinétique comprise entre 10 et 100 keV. L'échantillon

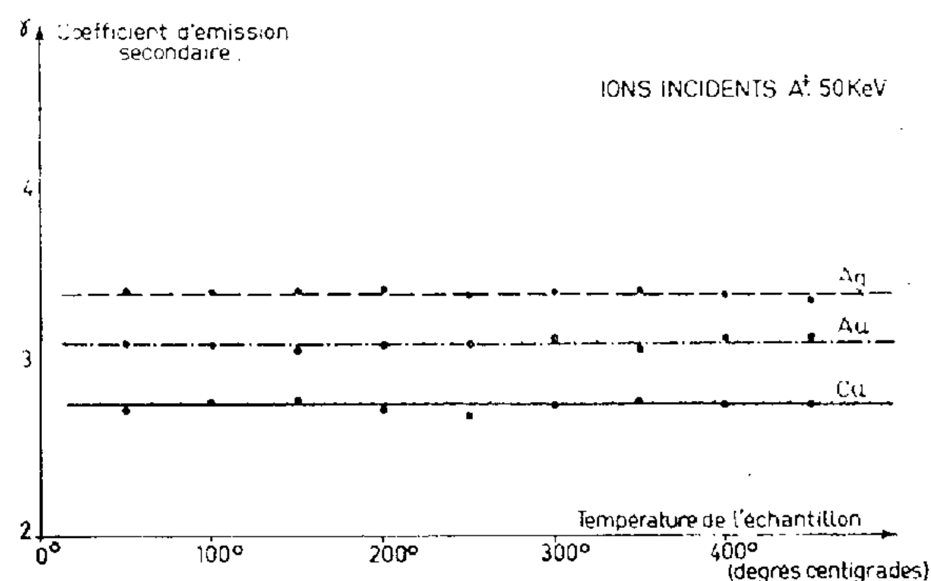


Fig. 2.

est chauffé par une résistance électrique; sa température varie de 20 à 450°C; elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple. La pression dans l'enceinte est dans toutes les expériences voisine de 10^{-6} mm de mercure. La précision de la mesure est de l'ordre de 10 %.

La figure 1 représente la variation de γ_i des métaux étudiés en fonction de l'énergie des ions incidents.

La figure 2 représente la variation de γ_i de ces métaux en fonction de la température, l'énergie cinétique des ions incidents restant constante.

On voit que les écarts des valeurs expérimentales à la valeur constante représentée par la droite restent inférieurs à la valeur maximale de l'erreur possible.

Une étude sur des échantillons isolants ($d \sim 10^{13}$ par centimètre cube) montrerait vraisemblablement une variation pour les raisons citées ci-dessus. Mais les mesures ne peuvent se faire qu'avec des faisceaux pulsés, ce qui exige une modification du montage utilisé.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) DEKKER, *Solid State Physics*, 6, 1956, p. 251, Academic Press, New-York.
(2) R. SIMON, *Thèse*, Toulouse, 1959.
(3) PARILIS et KISHINEVSKIJ, *Tverd. Tela. S.S.S.R.*, 3, 1961, p. 1219-1228.
(4) N. COLOMBIE et PHAN VAN CHUONG, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1567.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Les hauts niveaux continentaux du bassin de Targuist et des plateaux de la basse vallée de l'oued Rhiss (Rif oriental).* Note (*) de M. **Gérard Maurer**, transmise par M. Jacques Bourcart.

L'oued Rhiss draîne deux domaines distincts; à l'amont sa vallée s'encaisse dans le bassin de Targuist, triangle de hautes plaines situées à plus de 1000 m d'altitude, limitées au Nord par les barres gréseuses de la nappe du Tisirène, au Sud et à l'Est par les crêtes quartzitiques de l'unité de Ktama [1]; vers l'aval, après une section en gorges profondes, la vallée traverse un pays plus ouvert, constitué de collines et de bas plateaux compris entre 500 et 100 m qui dominent la plaine alluviale bordant la baie d'Al-Hoceima. Les principales étapes de l'évolution morphologique pliocène et villafranchienne reconnues souvent isolément dans les autres régions marocaines sont ici réunies [2].

1. De longs versants au profil convexe, s'élèvent lentement au-dessus des surfaces planes et tendues des plaines et plateaux et viennent buter en contrebas des lignes des plus hautes crêtes. Ils permettent de reconstituer une topographie primitive, formée de collines et de creux évasés. Les sommets des collines sont surbaissés et jonchés de débris anguleux de toutes tailles, mais sans signification morphologique particulière; dans les creux, par contre, sont accumulés des dépôts composés uniquement de galets de grès de la nappe du Tisirène; les coupes de Asagar à 5 km à l'Est de Targuist et celles des hauts vallons à l'Ouest de Tamasinnt, dans le bas pays, en donnent de bons exemples. La taille très hétérogène des galets, leur émoussé très prononcé, leur disposition en vrac dans une argile blanchâtre et en poches de 1 à 2 m d'épaisseur, indiquent un façonnement et une mise en place sous un climat à érosion chimique prépondérante. Cette topographie primitive est forcément postérieure à la mise en place des nappes rifaines au Miocène, datant sans doute du Pliocène ou Villafranchien inférieur, comme dans les autres régions marocaines où elle se retrouve [3].

3. Les surfaces planes et tendues qui s'étendent au pied des longs versants convexes correspondent en partie à une topographie construite. En effet, une accumulation importante, de 10 à 100 m d'épaisseur, fossilise un relief d'érosion préalablement creusé dans la topographie primitive et qui met encore mieux en évidence des îlots de roches résistantes. Les matériaux de ce remblaiement, composé de grès et surtout de quartzites de l'unité de Ktama se caractérisent par leur émoussé très faible et par la structure fluviatile de leurs dépôts; ils forment trois grands ensembles bien individualisés près de Targuist : à la base, prédominent des galets grossiers, quelquefois très émoussés (ce sont dans ce cas les restes remaniés des

dépôts plio-villafranchiens); une zone moyenne est constituée de matériaux fins limoneux ou marneux entrecoupés de bancs à petites plaquettes de schistes; enfin, à la partie supérieure, les éléments grossiers reprennent. Ces derniers disparaissent cependant au centre du bassin de Targuist, ne laissant plus subsister que les éléments fins sur 30 à 40 m d'épaisseur. Ces remblaiements que nous retrouvons avec les mêmes caractères dans les bas plateaux d'aval, évoquent des épandages de type semi-aride, amenés par de grands axes de drainage issus des montagnes entourant chacun de ces bassins qui ne communiquaient guère entre eux. Ces dépôts présentent les caractères du Villafranchien supérieur, appelé aussi Moulouyen. ([4])

3. Les dépôts moulouyens ou villafranchiens, déformés par des soulèvements de bordure, des bombements ou des flexures, ont été par la suite arrasés par une phase d'érosion qui mord même dans les schistes en place et qui est responsable des surfaces planes déjà notées. Cet aplanissement fini-villafranchien, reconnu ailleurs, est essentiellement un niveau d'érosion caractérisé pourtant par l'apparition de quelques esquisses d'encroûtement calcaire dans le bassin de Targuist; par contre, dans le bas pays, des croûtes de plus en plus épaisses recouvrent cette surface.

4. Un replat topographique très continu borde la vallée actuelle de l'oued Rhiss qu'il domine de 100 à 200 m selon les secteurs. Il est à peine emboîté dans la surface fini-villafranchienne du bassin de Targuist, comme d'ailleurs dans celle qui tranche les bas plateaux d'aval; par contre, dans les gorges profondes de la vallée moyenne de l'oued Rhiss, le replat est encaissé de 200 m environ en contrebas de ce qui correspond aux niveaux supérieurs. Ce replat d'érosion ne porte le plus souvent pas de dépôts fluviatiles mais est couvert localement par un léger encroûtement; il marque un court arrêt dans l'enfoncement des oueds qui pour la première fois s'écoulaient en un système continu et peut être assimilé au niveau régréguien défini dans le Maroc atlantique ([3]). Le creusement postérieur à la période d'aplanissement fini-villafranchienne et sensible surtout dans la partie moyenne de l'oued Rhiss résulte de mouvements tectoniques dénivelant le bas pays par rapport au bassin de Targuist porté à 1000 m. Souvent, au cours de cet enfoncement, les oueds abandonnent les anciens axes d'épandage villafranchien; ainsi l'oued Rhiss dans son cours inférieur installe sa vallée, bordée de replats régréguiens, dans les schistes et les quartzites à l'Ouest des plateaux d'accumulation villafranchienne de Tamasinnt.

En contrebas du niveau régréguien on retrouve un étagement régulier et non déformé de trois à quatre terrasses fluviales d'âge quaternaire.

L'étude morphologique du bassin de Targuist et des plateaux de la basse vallée de l'oued Rhiss montre une riche gamme de hauts niveaux continentaux antérieurs au quaternaire proprement dit, déjà identifiés dans d'autres régions marocaines. Ils sont ici rassemblés et bien individualisés grâce à une heureuse conjonction de facteurs climatiques qui, dans un même

matériel rocheux, ont donné des formes et des dépôts différents et de facteurs tectoniques qui ont joué à plusieurs reprises et qui, en particulier, semblent être seuls responsables du replat régréguien, simple stade d'arrêt dans l'enfoncement du réseau hydrographique.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) M. DURAND-DELGA et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2499.

(2) G. CHOUBERT, F. JOLY, M. GIGOUT, J. MARÇAIS, J. MARGAT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(3) G. CHOUBERT, *Biuletyn Peryglacjalny*, nº 10, Lodz, 1961, p. 9.

(4) M. GIGOUT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2223.

(*Laboratoire de Géographie physique, Institut Scientifique, Rabat.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Appareillage transportable pour l'enregistrement des variations telluriques très lentes.* Note (*) de M. **Maurice Aubert**, **Gérard Clerc** et **Daniel Gilbert**, transmise par M. Jean Coulomb.

Description d'un filtre actif passe-bas, dont la période de coupure peut aller jusqu'à 5 h. L'appareil est conçu en vue des enregistrements magnéto-telluriques en campagne. Quelques semaines d'observation suffisent pour déterminer avec précision les périodicités diurnes et semi-diurnes.

L'investigation magnéto-tellurique des couches profondes du Globe exige la détermination de l'onde tellurique diurne et de ses premiers harmoniques. Les variations telluriques rapides étant plus amples que les lentes et tendant à les masquer, ces dernières ne peuvent être étudiées avec profit qu'après élimination des rapides par le moyen d'un filtre passe-bas, à période de coupure assez grande.

Le filtre utilisé est du type actif; il est constitué par un amplificateur à courant continu avec contre-réaction sélective. La cellule de filtrage comporte une forte résistance en parallèle avec un condensateur de capacité relativement réduite, dont le diélectrique est à faibles pertes. Ce circuit introduit un coefficient de stabilisation du gain de 20 environ aux fréquences basses qu'on veut enregistrer; il affaiblit, par contre, le niveau des fréquences élevées indésirables, pour lesquelles le condensateur shunte la résistance de contre-réaction et augmente ainsi le taux de cette dernière. L'atténuation est de l'ordre de 6 dB par octave allant de 30 s à 5 h. Le filtre est étalonné en amplitude et en phase, ce qui permet de restituer le signal d'entrée. En outre, un filtre éliminateur de 50 Hz, placé devant l'amplificateur, évite de le saturer.

L'enregistrement de la variation tellurique diurne doit s'effectuer pendant plusieurs dizaines de jours pour permettre, par le calcul de moyennes, de mieux faire ressortir le caractère journalier de l'activité tellurique. Les électrodes en plomb semblent bien adaptées à cet égard et donnent satisfaction. L'appareil comprend un potentiomètre de compensation de la différence de potentiel de contact, réglable millivolt par millivolt, qui permet en même temps un étalonnage de l'enregistrement. Du fait que l'impédance d'entrée (100 kΩ) est très forte, la ligne tellurique ne débite qu'un courant infime; on évite ainsi de polariser les électrodes [1]. Ces dernières doivent être suffisamment enterrées pour être à l'abri des variations de température et d'humidité. Les fluctuations de la résistance des prises de terre sont négligeables par rapport à l'impédance du circuit de mesure. Par contre, les fluctuations des potentiels thermoélectriques et d'électrofiltration qui en résultent sont à éviter soigneusement car elles ont également un certain caractère diurne.

L'appareil est conçu pour équiper des stations temporaires, lors d'une campagne d'investigation du Manteau supérieur. Transportable et autonome, il ne consomme qu'une puissance approximative de 15 W sous 12 V. L'enregistreur sur papier permet la lisibilité immédiate du phénomène, ce qui est un avantage précieux sur le terrain. La largeur de la bande d'inscription (6,4 cm) correspond à 4, 10, 20, 40 ou 100 mV, suivant la sensibilité adoptée.

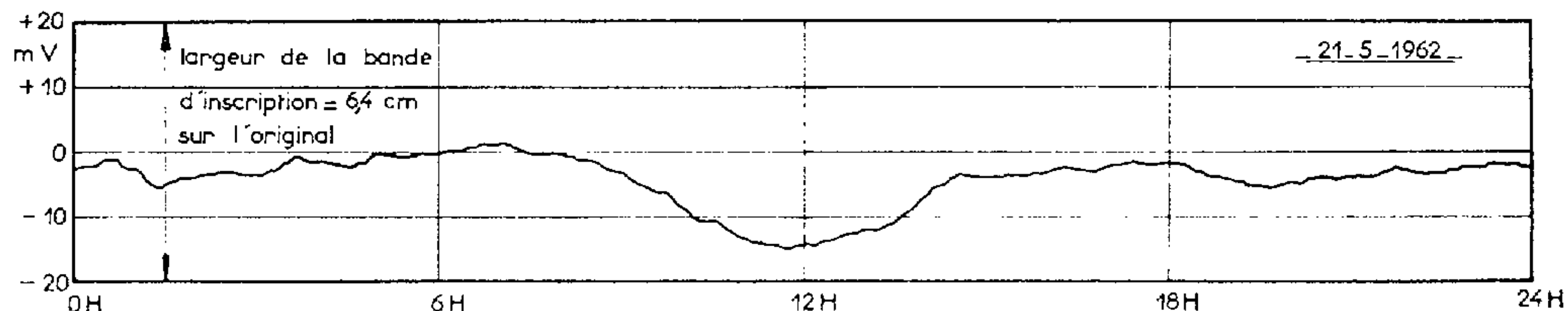


Fig. 1.

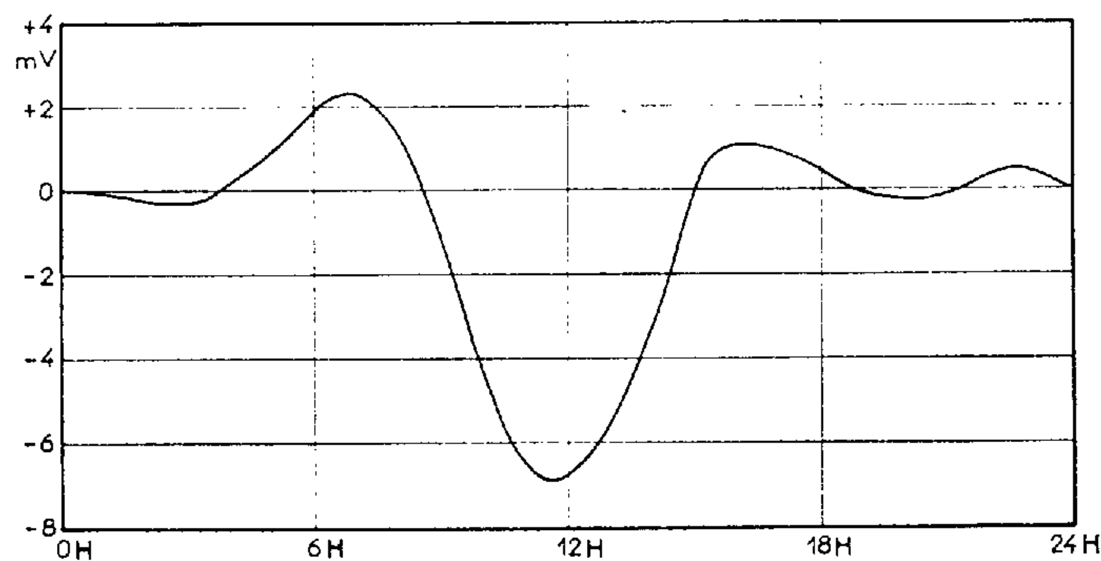


Fig. 2.

La figure 1 reproduit un enregistrement obtenu à Garchy avec une ligne nord-sud de 1 300 m. La période de coupure est de 3 h 12 mn. La figure 2 représente la courbe moyenne calculée du 15 mai au 23 juin 1962 après 40 jours d'enregistrement. L'amplitude de la variation diurne correspondante est de 1,6 mV/km, celle de la semi-diurne 1,8 mV/km. Ces figures montrent que la périodicité diurne se manifeste déjà nettement sur une journée, et qu'un intervalle de 40 jours est largement suffisant pour permettre la détermination des ondes composantes par une analyse harmonique graphique.

La comparaison magnéto-tellurique faite d'après un enregistrement magnétique La Cour fait ressortir une résistivité apparente de 105 Ωm pour l'onde diurne, 110 Ωm pour l'onde semi-diurne, avec une précision de l'ordre de 15 %. Pour les deux ondes, la phase du champ magnétique retarde d'environ 70 grades sur celle du champ tellurique.

(*) Séance du 6 août 1962.

(1) J. Meunier, *Thèse de Géophysique appliquée*, Faculté des Sciences de Paris, 8 juin 1962.

(Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Réception quasi-simultanée en France, à Kerguelen et en Terre Adélie de la perturbation du champ magnétique terrestre engendrée par l'explosion nucléaire spatiale du 9 juillet 1962.* Note de M[lle] **Juliette Roquet**, MM. **Roland Schlich** et **Édouard Selzer** (¹), transmise par M. Jean Coulomb.

Les effets magnétiques mondiaux engendrés par l'explosion nucléaire à haute altitude du 9 juillet dernier ont été reçus en France et à Kerguelen avec des apparences morphologiques très semblables, des intensités à peu près égales et un synchronisme de leurs débuts qui a pu être constaté à mieux que quelques dixièmes de seconde. En Terre Adélie, les résultats, moins précis, paraissent peu s'écarter des précédents.

Dans une Note antérieure (²) nous avons fait part des principales caractéristiques de la perturbation du champ magnétique terrestre due à l'explosion nucléaire spatiale du 9 juillet 1962, telle que nous l'avons enregistrée en France aux stations de Chambon-la-Forêt et de Garchy. L'extension mondiale de la perturbation ne faisait déjà aucun doute. Depuis, des messages détaillés en provenance de Kerguelen (station de Port-aux-Français, 49°21′ S et 70°12′ E. G.) et de Terre Adélie (station de Dumont d'Urville, 66°40′ S et 140°01′ E. G.) nous ont permis de confronter les observations faites en ces stations avec celles dont nous avions fait état dans la Note précitée. Deux faits principaux s'en dégagent :

1° Un quasi-synchronisme des impétus initiaux enregistrés en ces divers points du Globe.

En effet, les instants auxquels ils ont été relevés sont les suivants (donnés en Temps Universel) :

En France (Chambon-la-Forêt) : 9 h 00 m 08,8 s ± 0,2 s (déjà publié);

A Kerguelen (Port-aux-Français) : 9 h 00 m 08,7 s ± 0,5 s;

En Terre Adélie (Dumont d'Urville) : 9 h 00 m 12,0 s ± 1,5 s.

On voit que, compte tenu des marges d'erreurs, ces instants ne diffèrent au plus que de quelques dixièmes de seconde entre Kerguelen et la France et ceci sans exclure la possibilité d'un synchronisme beaucoup plus poussé. Nous tenons ce résultat pour particulièrement bien établi étant donné les précautions spéciales avec lesquelles les enregistrements ont été assurés à ces deux stations.

D'un autre côté, l'instant annoncé par la station de Dumont d'Urville laisse supposer l'existence d'un écart d'au moins 1,5 s avec celui relatif aux deux autres stations. Dans l'impossibilité d'examiner les enregistrements de Dumont d'Urville avant plusieurs mois, nous ne pouvons

actuellement nous faire une idée définitive sur la réalité d'un tel écart. *A priori* il paraît en effet difficile d'admettre, alors qu'un synchronisme presque parfait a été constaté entre les débuts des perturbations observées en France et à Kerguelen, qu'il puisse s'introduire un retard de 1,5 s ou plus quand on passe de Kerguelen à la Terre Adélie. Ce dernier point demande donc une confirmation expérimentale ultérieure faisant appel notamment aux autres stations établies sur le Continent Antarctique qui auront pu capter le signal avec précision. S'il se trouve confirmé, il sera logique de rechercher la cause de cette anomalie dans le fait que Dumont d'Urville se trouve à l'*intérieur* de la zone aurorale (antarctique), alors que Chambon-la-Forêt et Kerguelen sont tous deux situés *entre* les deux zones aurorales nord et sud.

Sous la réserve précédente les résultats ci-dessus confirment ceux donnés par V. A. Troïtskaya ([3]) relatifs à l'*Expérience Argus* et pour lesquels un synchronisme mondial *à mieux qu'une seconde* avait été observé.

2° La description de la perturbation donnée par le message de Kerguelen paraît calquée sur celle que nous avions déjà détaillée relativement à Chambon et dont les observateurs n'avaient évidemment aucune connaissance. Le message reçu de Terre Adélie, moins explicite, fait quand même apparaître une bonne similitude. Étant donné la complexité des signaux captés, cette grande ressemblance dans les descriptions nous permet d'induire (en l'absence de toute possibilité actuelle d'avoir accès aux enregistrements eux-mêmes) que, dans l'ensemble, tout le signal s'est transporté sans grande déformation, tout au long de ses quelques minutes de durée, sur de vastes étendues du Globe. Ceci accroît l'intérêt théorique que revêt le quasi synchronisme des impétus initiaux relevé à nos stations. En effet, la première idée qui vient à l'esprit pour expliquer un tel synchronisme est de considérer cet impétus comme le signal électromagnétique qu'engendre toute explosion nucléaire atmosphérique, effet prévu par Y. Rocard dès 1947-1949 ([4]) et vérifié maintes fois depuis, tout au moins pour les explosions *sous*-ionosphériques ([5]). Mais un tel signal ne dure qu'un temps très court (inférieur en général à un millième de seconde) et ne saurait expliquer ni la *liaison pulsée* entre cet impétus et le reste du signal, ni l'absence de dispersion notable dans la propagation de celui-ci; à moins d'admettre, ce qui paraît encore moins probable, que le signal tout entier soit aussi — et cela dès son lieu d'origine — de nature électromagnétique. On retrouve des difficultés d'une autre sorte si l'on considère l'impétus comme le front d'une onde hydromagnétique, ainsi que nous l'avions énoncé précédemment ([2]).

Sans pouvoir aborder ici une analyse plus poussée de cette situation, concluons simplement pour l'instant que : si la perturbation est d'ordre essentiellement électromagnétique, elle doit être tout autre chose que l'« effet Rocard » rappelé ci-dessus; de même, si sa nature hydromagné-

tique s'affirme, on ne pourra l'intégrer simplement aux modes les plus connus.

Peut-être des solutions mixtes s'imposeront-elles.

(1) Avec la collaboration technique de MM. D. Gilbert, J. Maillard, G. Petiau, C. Plessard et M. Souriau.

(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 549.

(3) *Izvest. Akad. Nauk., U.S.S.R., Ser. Geofiz.*, 9, 1960, p. 1321; *J. Geophys. Res.*, 66, n° 1, 1961, p. 11.

(4) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1960; 232, 1951, p. 598.

(5) *Procès-verbaux de la Conférence des Experts*, Genève, 1958; J. Delloue, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2536; J. Ferrieu et Y. Rocard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2931.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement et étude histologique de fragments de feuilles de Sansevieria Laureutii* De Wild *cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des fragments de feuilles de *Sansevieria Laureutii* De Wild peuvent se développer *in vitro* en présence de 2.4-D. La prolifération s'opère à partir des cellules péri-vasculaires : celles-ci se multiplient pour donner des massifs méristématiques, semblables à des méristèmes radiculaires, mais n'évoluant pas en organes.

Nous avons cultivé des fragments de feuilles de *Sansevieria Laureutii* De Wild dans un milieu contenant des sels minéraux (solution d'Heller), de la gélose (0,8 %), du glucose (5 %) et des substances stimulantes : acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), acide indole-acétique (AIA), lait de Coco, cinétine, employées seules ou associées deux à deux. Les cultures ont été maintenues à la température de 26°C et éclairées 12 h par jour (500 lx).

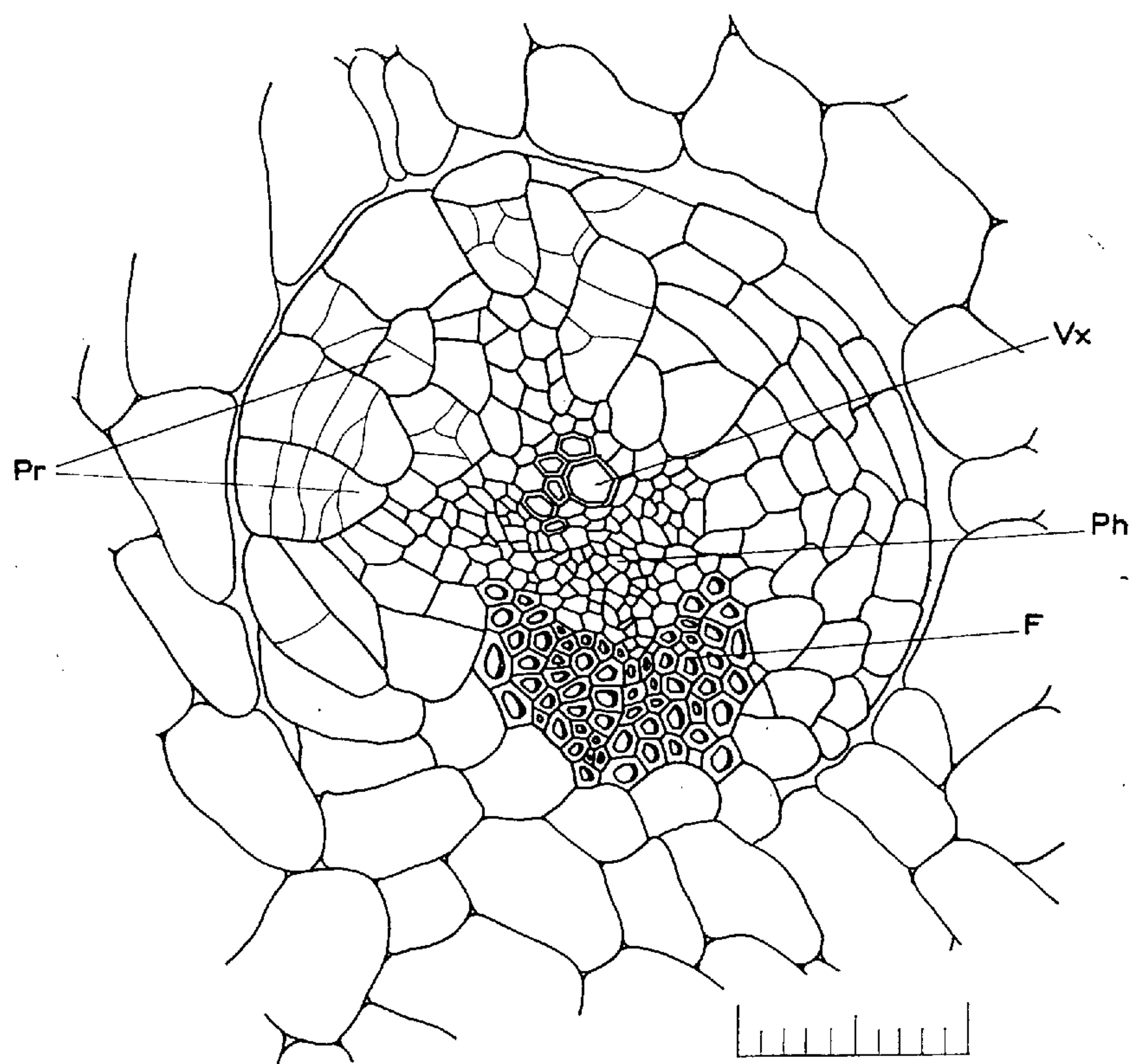


Fig. 1 A.

Les résultats furent les suivants :

En l'absence de substances stimulantes, les explantats ne prolifèrent pas et produisent exceptionnellement quelques racines.

L'AIA et la cinétine n'augmentent pas la prolifération, mais l'AIA favorise la rhizogenèse.

Le lait de Coco employé seul est inactif; par contre le 2.4-D (de 10^{-7} à 10^{-5}) favorise la prolifération et son action est légèrement renforcée par le lait de Coco à 20 %.

L'étude histologique des explantats cultivés en présence de 2.4-D associé ou non à du lait de Coco a révélé que les cellules de parenchyme qui sont au contact des massifs de xylème réagissent les premières. Elles se recloisonnent (*fig.* 1, A) et donnent des massifs méristématiques proliférant à l'intérieur des explantats.

Ces massifs méristèmatiques, au cours de leur prolifération, entourent les faisceaux cribrovasculaires et forment ensuite des nodules sphériques très compacts qui s'isolent complètement du reste du parenchyme foliaire (*fig.* 1, B).

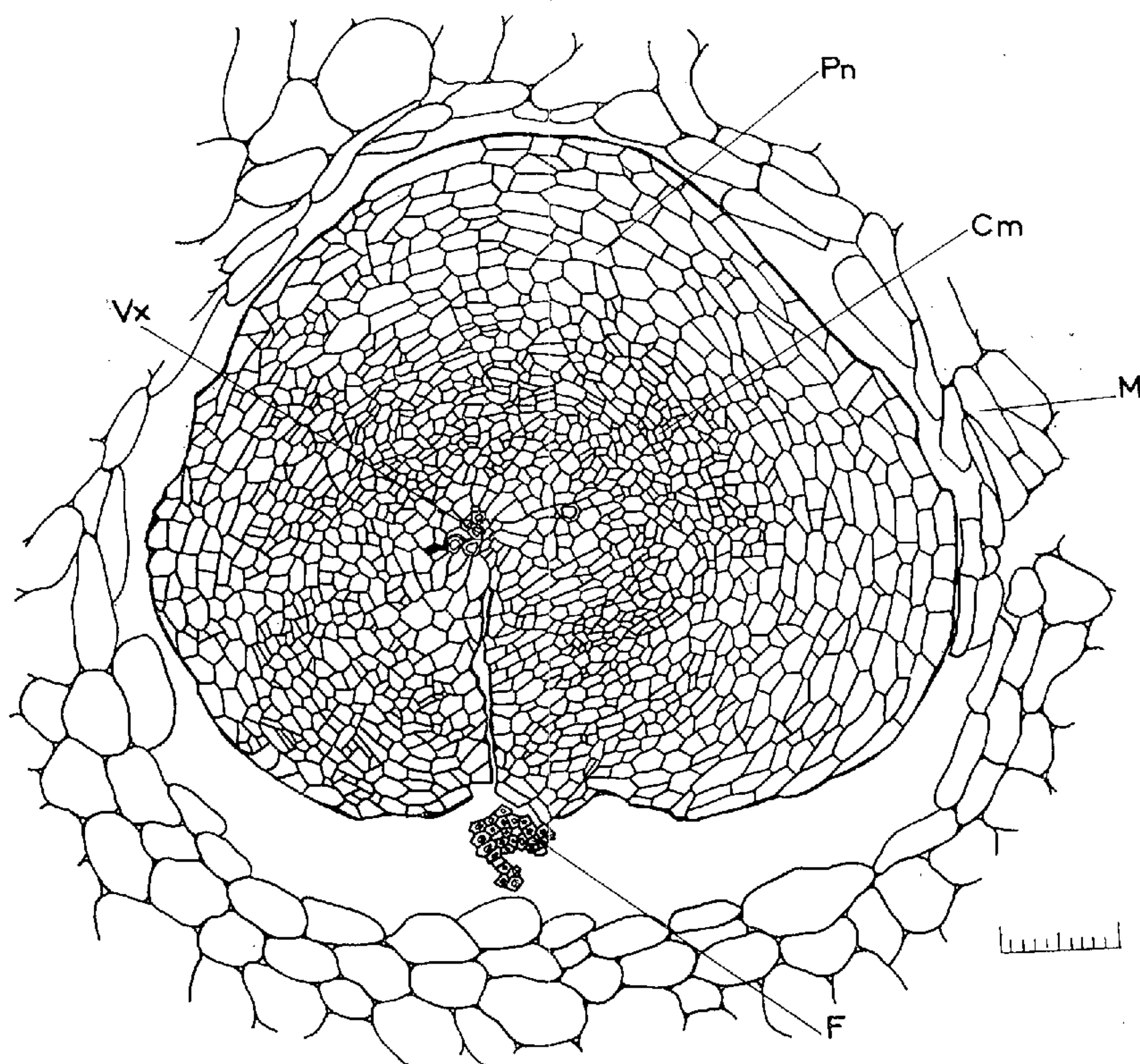


Fig. 1 B.

Fig. 1. — Différentes phases de la formation d'un nodule méristématique dans un fragment de feuille de *Sansevieria Laurentii* De Wild, cultivé dans un milieu renfermant du 2.4-D (10^{-6}).

A — nodule en voie de développement; les cellules périvasculaires se recloisonnent pour donner un massif méristématique;

B — nodule méristématique complètement formé.

F, fibres; Ph, phloème; Vx, vaisseaux; M, mésophylle; Pr, cellules du parenchyme périvasculaire qui se recloisonnent; Cm, cellules méristématiques; Pn, parenchyme néoformé.

On pourrait comparer ces nodules à des méristèmes de type radiculaire qui ne s'organiseraient pas en véritables points végétatifs. Leur accumulation provoque une dissociation du mésophylle (*fig.* 2). Fréquemment les nodules sont tassés les uns contre les autres et même coalescents.

On peut observer aussi une légère réaction des régions périphériques du mésophylle dont certaines cellules se recloisonnent d'une manière anarchique ou produisent parfois des cambiums diffus.

Dans le cas des fragments cultivés en présence d'AIA, de cinétine ou de lait de Coco employés seuls ou enfin d'AIA associé à de la cinétine on n'observe pas la formation de nodules mais seulement la néoformation d'une assise subérophellodermique produisant trois ou quatre assises de cellules.

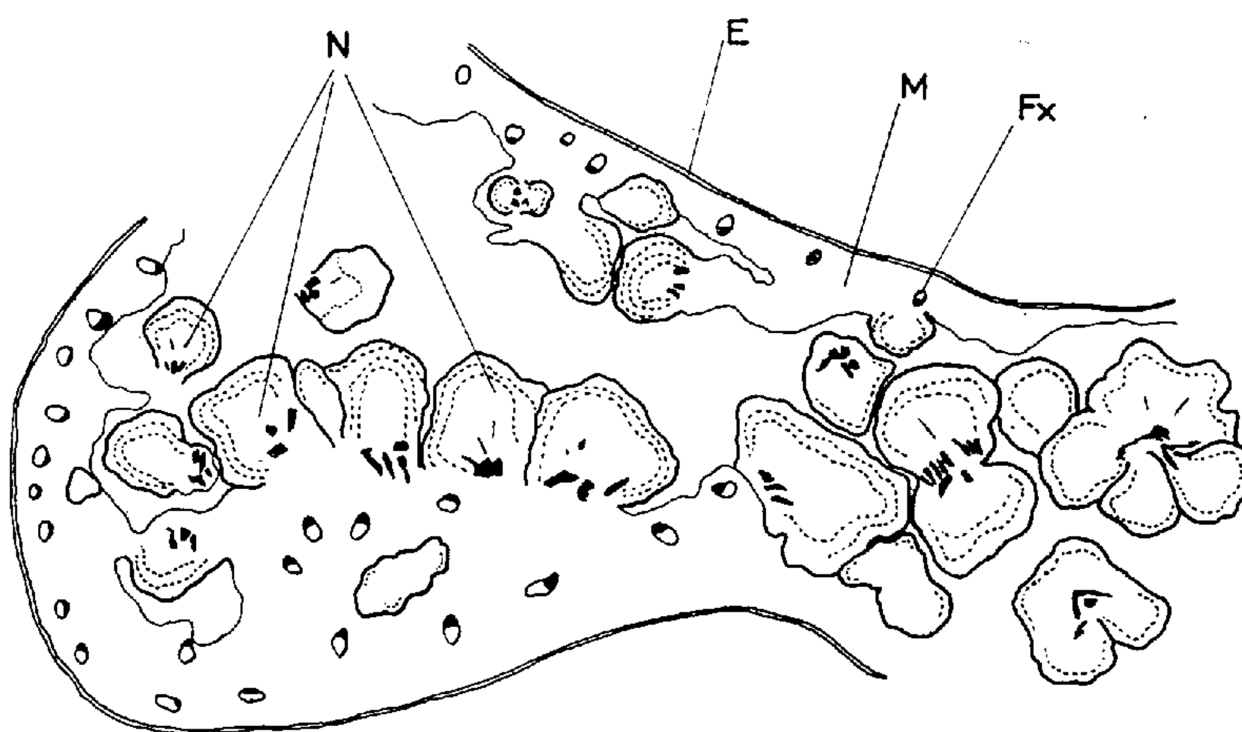


Fig. 2. — Schéma représentant la coupe transversale d'un fragment de feuille de *Sansevieria Laurentii* De Wild, ayant été cultivé pendant trois mois dans un milieu renfermant du 2.4-D (10^{-6}).

E, épiderme; M, mésophylle; N, nodules méristématiques; Fx, faisceaux cribrovasculaires.

En résumé, les fragments de feuilles de *Sansevieria* sont insensibles à l'AIA, la cinétine et le lait de Coco qui stimulent de façon considérable la prolifération des tissus de Dicotylédones, mais ils peuvent proliférer en présence de 2.4-D et celui-ci semble produire en fait des processus aberrants de rhizogenèse.

(*) Séance du 9 juillet 1962.

(*Laboratoire de Biologie végétale, P. C. B. I.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Essai de localisation de la biogenèse des hétérosides sulfurés dans le genre* Tropæolum *au moyen de greffes croisées.* Note de M. **Pierre G. Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Des greffes croisées sont réalisées entre des pieds de *Tropæolum majus* L. et de *T. peregrinum* L. Les isothiocyanates volatils libérés des glucosides contenus dans les divers organes sont étudiés à l'état de thiourées par chromatographie sur papier. Les constituants caractéristiques de l'épibiote sont retrouvés dans la plante greffée. La biogenèse des glucosides sulfurés paraît donc se réaliser au niveau des organes aériens.

Les graines de la Grande Capucine (*Tropæolum majus* L.) contiennent la glucotropéoline [([3]), ([7])], libérant de l'isothiocyanate de benzyle par hydrolyse enzymatique au moyen de la myrosinase. Il est facile de mettre en évidence la présence de ce glucoside dans les divers organes aériens et dans les racines du *T. majus*. Selon un procédé général ([2]), les organes (1 à 5 g) sont plongés 15 mn dans l'alcool éthylique bouillant (20 ml/g). Après cette stabilisation partiellement extractive, l'organe est broyé, la pulpe obtenue est ajoutée à la colature alcoolique; l'alcool est éliminé par distillation sous pression réduite. On additionne cette préparation de 40 ml de tampon phosphate à pH 6,0-6,2 et d'un extrait purifié de myrosinase de Moutarde blanche privé de cellule. Après 15 mn de séjour à la température du laboratoire, on procède à une distillation avec entraînement à la vapeur d'eau; 20 ml de distillat sont recueillis et traités par 5 ml d'ammoniaque. La solution de thiourée ainsi obtenue est concentrée sous pression réduite jusqu'à 2 ml environ. La benzylthiourée cristallise aisément de sa solution aqueuse (F 164° pour le produit pur, 155-158° pour le produit de première cristallisation). Pour les thiourées obtenues à partir des organes divers du *T. majus*, le point de fusion observé avec le dispositif microscopique de Reichert s'étage entre 154 et 158°.

La chromatographie est réalisée sur papier Arches 302 (feuilles de 40×30 cm), à $20° + 1°$, avec deux solvants : I. Chloroforme-eau 1-1 ([4]) (méthode ascendante, en 9 h); II. Benzène-eau-alcool éthylique à 96,5°-4-2 ([1]) (méthode descendante, en 3 h). Révélation des taches par le nitrate d'argent en solution ammoniacale.

A partir des divers organes du *T. majus*, une seule tache est retrouvée, de R_f 0,62 (solvant I), 0,60 (solvant II), valeurs identiques à celles qui sont fournies par un échantillon de référence de benzylthiourée.

A l'aide de cette méthode, il est également possible d'étudier l'essence d'odeur bien particulière, obtenue avec les graines ou les divers organes du *T. peregrinum* L.; Kjaer ([5]) a identifié, par chromatographie, les isothiocyanates d'isopropyle et de butyle secondaire dans les graines. Nous observons deux taches de R_f 0,43 et 0,68 (solvant I) et trois de R_f 0,27, 0,51 et 0,64 (solvant II). La substance fournissant la première tache

possède le même R_f que l'isopropylthiourée. Le troisième constituant n'est pas encore identifié. Ces trois taches sont retrouvées dans le cas des organes aériens.

Nous avons réalisé des greffes croisées entre le *T. majus* et le *T. peregrinum*, selon un protocole utilisé par Mothes et ses élèves ([6]) et conseillé spécialement par Mlle Romeike au cours d'une conversation assez récente. Les plantules de deux semaines sont sectionnées à 5 cm environ au-dessus du collet; l'épibiote est taillé en double biseau et inséré dans la tige longitudinalement fendue de l'hypobiote; deux ligatures maintiennent le contact des surfaces accolées. Après deux semaines de séjour en serre humide et chaude, les ligatures sont ôtées et les plantes greffées sont peu à peu accoutumées au séjour en plein air.

Environ 150 greffes ont été ainsi pratiquées en trois séries au cours de deux ans. Le rendement à long terme des greffes réussies est d'environ 10% quand le *T. peregrinum* est l'épibiote, de 20 à 30 % dans le cas réciproque. Les plantes de ce second groupe se développent généralement bien et fournissent des fruits.

Les pieds greffés sont analysés selon la méthode décrite. Lorsque l'épibiote est le *T. majus*, l'isothiocyanate de benzyle est retrouvé dans tous les organes, y compris dans la racine appartenant à l'hypobiote dont les isothiocyanates propres ne sont pas retrouvés. De même, lorsque le *T. peregrinum* constitue l'épibiote, les trois isothiocyanates qui en sont la caractéristique sont retrouvés dans les organes aériens; la mise en évidence au niveau des racines est moins certaine.

En conclusion, puisqu'on retrouve dans les plantes greffées les constituants caractéristiques de l'épibiote et non ceux de l'hypobiote, il semble que la biogenèse des glucosides sulfurés ait lieu dans les organes aériens chez le *T. majus* L. et le *T. peregrinum* L.

(1) P. DELAVEAU, *Ann. pharm. franç.*, 14, 1956, p. 770.
(2) P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 246, 1956, p. 1903.
(3) J. GADAMER, *Arch. Pharm.*, 237, 1899, p. 111.
(4) A. KJAER et K. RUBINSTEIN, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 528.
(5) A. KJAER, J. CONTI et I. LARSEN, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1276.
(6) K. MOTHES et A. ROMEIKE, *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 631.
(7) H. VAN TER MEULEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 24, 1905, p. 444.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur la structure de l'opéron galactose chez* Escherichia coli *K* 12. Note de M. **Gérard Buttin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un segment chromosomique d'*E. coli* comprend trois gènes déterminant respectivement l'activité de la galactokinase, de l'uridyltransférase, de l'épimérase; à ce dernier est lié un opérateur gouvernant la régulation des trois enzymes [(1), (2)].

Les mutations (Gal^-) qui rendent *E. coli* K 12 incapable de métaboliser le galactose affectent en général un court segment chromosomique (segment Gal) où sont groupés les déterminants qui gouvernent l'activité des enzymes galactokinase, uridyltransférase et épimérase [(3), (4), (5), (6)]. Les mutations qui suppriment l'activité d'une seule enzyme forment trois groupes de complémentation fonctionnelle distincts (cistrons). Nous avons isolé deux types de mutants qui produisent constitutivement ces enzymes normalement inductibles (7). L'une de ces mutations n'est pas liée au segment Gal; elle concerne vraisemblablement un gène régulateur. Au contraire, le second type de mutation (o^c) est fortement lié à ce segment chromosomique (cotransductible par le phage λ). Une mutation de l'un ou l'autre type déréprime simultanément la synthèse des trois enzymes. Mais dans des cellules hétérogénotes o^+/o^c seuls les gènes en position *cis* par rapport à l'allèle o^c ont effectivement une expression constitutive. Nous nous sommes proposé de localiser la mutation o^c par rapport à différentes mutations Gal^-.

Souches. — Les mutants Gal^- ont été isolés sur Hfr H et sur Hfr H 81-2 (mutant o^c) après traitement par l'acide nitreux ou irradiation ultraviolette. Quelques-uns ont été sélectionnés sur milieu indicateur (EMB-galactose); la plupart proviennent de cultures sur galactose en présence de pénicilline, étalées sur milieu glucosé et repliquées sur milieu galactosé. Les taux de réversion sont ceux qu'on attend de mutants ponctuels. Les phénotypes ont été établis par mesure directe des activités enzymatiques [galactokinase et transférase : techniques isotopiques (7); épimérase : selon Kalckar et coll. (5)]. La souche F^- était C 600 Sr (Lac^- Pyr_1^+ Sr) rendue Lac^+ Pyr_1^- Sr par croisement avec Hfr YA 287 (8). Les caractères Gal^- y étaient transférés par croisement.

Croisements. — Ils étaient effectués en milieu tryptone glucosé entre souches Hfr Gal^{-x} Pyr_1^+ Ss et F^- Gal^{-y} Pyr_1^- Sr; le marqueur Pyr_1 est distal par rapport à Gal. Le rapport du nombre des recombinants Gal^+ Pyr_1^- Sr à celui des recombinants Pyr_1^+ Sr a été choisi pour définir la liaison entre Gal^{-x} et Gal^{-y} et estimer la distance qui sépare les loci mutés.

Discrimination entre bactéries inductibles et constitutives. — Sur milieu synthétique solide contenant 4 g/l de galactose, la croissance des recombinants Gal^+ inductibles est sévèrement réduite par addition de thiomé-

thylgalactoside (TMG) 2.10^{-2} M qui inhibe spécifiquement l'induction des enzymes du métabolisme du galactose [7]; la croissance des colonies o^c n'est pas affectée ou légèrement accélérée. Pour chaque croisement Gal^{-x} o^c × Gal^{-y} o^+, 160 recombinants Gal^+ Pyr_1^+ Sr ont été repris sur boîtes Gal B_1 Sm et répliqués sur Glu B_1 Sm afin de réprimer les enzymes inductibles. La croissance sur Gal B_1 Sm et Gal B_1 Sm + TMG était ensuite comparée. A titre de contrôle, des dosages directs de galactokinase ont été effectués sur une fraction des recombinants de chaque croisement (le test de croissance n'est pas utilisable avec des souches Lac^-).

TABLEAU I.

Nombre de recombinants 0^c *parmi* 100 *recombinants* Gal^+ Pyr_1^+ Sr *issus de divers croisements* (*phénotype enzymatique des mutants*, *voir* fig.).

Hfr Gal^{-x} 0^c Pyr_1^+ Ss × F^- Gal^{-y} 0^+ Pyr_1^- Sr.		Hfr Gal^{-y} 0^+ Pyr_1^+ Ss × F^- Gal^{-x} 0^c Pyr_1^- Sr.	
114 × PL 2 : 98	122-B × PL 2 : 96	PL 2 × 114 : 90	PL 2 × 122-B : 98
114 × PL 5 : 91	122-B × PL 5 : 94	PL 5 × 114 : 91	PL 5 × 122-B : 97
		112-21 × 114 : 88	112-21 × 122-B : 29
114 × 138-10 : 95	122-B × 138-10 : 7	138-10 × 114 : 64	138-10 × 122-B : 18
114 × 112-19 : 28	122-B × 112-19 : 12	112-19 × 114 : 33	112-19 × 122-B : 15
114 × 138-1 : 22	122-B × 138-1 : 12	138-1 × 114 : 24	138-1 × 122-B : 17

Résultats. — 1° Les mutations Gal^- étudiées sont réparties linéairement. Celles qui affectent l'activité d'une même enzyme sont groupées, l'ordre relatif des gènes étant : kinase, transférase, épimérase. Ceci résulte, d'une part de la détermination des fréquences de recombinaisons (*fig.*), d'autre

Déficience	K^-	K^-	K^-	T^-	T^-	T^-	E^-	E^-	
Mutant	138-1	112-19	114	138-10	112-21	122-B	PL 5	PL 2	0^c

Distance approximative (unités arbitraires) : ‹ 1 × 1,5 × 1,4 × 0,7 × 2 × 1,3 ›

K, galactokinase; T, transférase; E, épimérase.

part de la localisation relative des mutants Gal^- deux à deux par rapport à o^c. En effet, dans les croisements Gal^{-x} o^c × Gal^{-y} o^+, les caractères o^c et o^+ se répartissent très inégalement entre les descendants Gal^+ (tableau I), ce qu'on ne doit attendre constamment que si le marqueur lié o^c est externe par rapport aux mutations Gal^- étudiées. L'un des types (o^c ou o^+) correspond alors nécessairement aux doubles recombinaisons, l'autre aux recombinaisons simples.

2° En raison de la liaison du segment Gal et du marqueur distal voisin Pyr_1, le nombre des recombinants Gal^+ Pyr_1^+ issus d'un croisement Hfr Gal^{-x} Pyr_1^+ × F^- Gal^{-x} Pyr_1^- est beaucoup plus faible (diminution de 30 à 75 %) que celui observé dans le croisement inverse

Hfr Gal^{-y} Pyr_1^+ × F^- Gal^{-x} Pyr_1^- lorsque la mutation Gal^{-x} est plus proche de Pyr_1 que la mutation Gal^{-y} (nécessité d'une recombinaison entre Gal^{-x} et Pyr_1). Ceci fait apparaître l'ordre suivant des gènes sur le chromosome :

... Lac ... Kinase, Transférase, Épimérase ... Pyr_1 ....

La localisation de mutations Gal^- différentes conduit J. Adler et D. Kayser à conclure également à cette disposition des gènes (9).

3° La mutation o^c est très liée aux mutations $Épimérase^-$, notamment à la plus distale de celles-ci. La liaison des mutations $Kinase^-$ à o^c est plus faible.

Ces résultats confirment que le segment Gal comprend trois gènes distincts, contenant chacun l'information relative à l'une des enzymes spécifiques. Bien que la démonstration directe n'en ait pas encore été apportée, il est probable que ces gènes déterminent la structure des protéines correspondantes. Leur expression dépend d'un « opérateur » (10) à action pléiotropique situé à celle des extrémités du segment Gal qui contient les déterminants relatifs à l'épimérase; la disposition liminaire de l'opérateur, analogue à celle de l'opérateur du segment lactose confirme l'hypothèse de Jacob et Monod (11) selon laquelle un répresseur agit, dans les bactéries du type sauvage, en bloquant la transcription progressive, polarisée, des gènes de structure de l' « opéron » correspondant. Les résultats présentés ne permettent évidemment pas de préciser si l' « opérateur » ainsi localisé contient ou non une part de l'information structurale relative à la molécule d'épimérase (12).

(1) MM. Jacob, Monod et Wollmann m'ont prodigué leurs conseils et fourni les souches bactériennes.

(2) *Abréviations :* Gal, galactose; Glu, glucose; Lac, utilisation du lactose; Pyr_1, synthèse des pyrimidines; Sm, streptomycine; Sr et Ss, streptomycino-résistance et sensibilité respectivement; B_1, vitamine B_1.

(3) E. M. LEDERBERG, *Tenth Symp. Soc. Gen. Microb.*, Londres, 1960, p. 115.

(4) K. KURAHASHI, *Science*, 125, 1957, p. 114.

(5) M. H. KALCKAR, K. KURAHASHI et E. JORDAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (Wash.), 45, 1959, p. 1776.

(6) R. L. SOFFER, *J. Bact.*, 82, 1961, p. 471.

(7) G. BUTTIN, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 213.

(8) F. JACOB et E. WOLLMAN, *Sexuality and Genetics of bacteria*, Academic Press, New-York.

(9) J. ADLER, Communication personnelle.

(10) F. JACOB, D. PERRIN, C. SANCHEZ et J. MONOD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1727.

(11) F. JACOB et J. MONOD, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 163.

(12) Ce travail a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » du « National Institute of Health », du Commissariat à l'Énergie atomique et de la Délégation générale à la Recherche scientifique.

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur.*)

PARASITOLOGIE. — *Les propriétés molluscicides du chlorure et de l'acétate de triphénylétain dans le cadre de la prophylaxie des bilharzioses.* Note de MM. **Robert Deschiens** et **Hervé Floch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le chlorure et l'acétate de triphénylétain se montrent molluscicides, au laboratoire vis-à-vis des mollusques vecteurs des bilharzioses (*Australorbis glabratus, Bulinus contortus*), à la concentration de 1.10^{-6} (une partie pour million), en 24 h et de $0,25.10^{-6}$ en 48 h; ces composés présentent un pouvoir molluscicide plus lent, mais aussi plus marqué, que le sel d'éthanolamine du dichloro-5,2— 1 nitro-4' salicylanilide (Bayer 73), ils offrent, comme ce dernier, une toxicité générale pour les hôtes du biotope aquatique (Batraciens, Poissons, Insectes, Crustacés), ce ne sont donc pas des molluscicides sélectifs comme le sel coprosulfitique de Chevreul; cependant, leur toxicité, relativement faible, aux doses utiles, pour l'homme et pour les animaux domestiques, autorise d'autant plus sur le terrain, des essais prophylactiques contre les bilharzioses, qu'ils exercent des effets molluscicides rémanents dépassant 60 jours.

Au cours d'études relatives à l'emploi des molluscicides chimiques dans la prophylaxie des bilharzioses (destruction des mollusques vecteurs de l'infestation parasitaire) nous avons été amenés à éprouver l'acétate et le chlorure de triphénylétain, par analogie avec les résultats obtenus avec l'oxyde d'étain tributyle, utilisé en peinture ou en pulvérisations émulsions dans la lutte contre les « salissures marines » des coques de navire (méthode Toxion), notamment contre les Tarets qui sont des Mollusques marins et contre les Anatifes qui sont des Crustacés. L'acétate de triphénylétain est d'ailleurs employé en agriculture pour combattre certaines maladies cryptogamiques.

Le chlorure de triphénylétain et l'acétate de triphénylétain se présentent sous l'aspect de poudres blanches insolubles dans l'eau et qui, micronisées (fragments de 10 à 50 μ), se dispersent facilement dans celle-ci; ces composés sont tous deux molluscicides pour *Australorbis glabratus* et pour *Bulinus contortus* à la concentration de 1.10^{-6} en 24 h (épreuve O.M.S.) et de $0,25.10^{-6}$ en 48 h; ils sont ovicides pour les pontes de mollusques (*Australorbis glabratus Limnæa stagnalis*) à la concentration de 1.10^{-6} en 24 h; leur action molluscicide est rémanente et elle se maintient plus de 60 jours, à la concentration de $0,5.10^{-6}$, ils sont en cela supérieurs au « Bayer 73 » dont la rémanence ne dépasse pas 30 jours, dans les mêmes conditions, au laboratoire.

Le chlorure et l'acétate de triphénylétain sont, comme le « Bayer 73 », des molluciscides de toxicité générale; leur action léthale affecte, aux doses utiles (DL_{100} en 24 h, 0,5 à 1.10^{-6}) de nombreux hôtes du biotope, ainsi que nous l'avons établi pour les Batraciens [têtards de grenouilles rousses et d'Alytes (DL_{100} : $0,25.10^{-6}$)] les Poissons : Carassins, Épinoches (DL_{100} : $0,25.10^{-6}$), les Insectes : larves de libellules (DL_{100} : $0,25.10^{-6}$), les Crustacés : Daphnies (DL_{100} : $0,25.10^{-6}$), les plantes aquatiques : Lemna

(DL_{100} : 0,10.10^{-6}, en 10 jours); ceci est un désavantage par rapport au sel cuprosulfitique de Chevreul, molluscicide qui n'est toxique que pour les mollusques et respecte les autres hôtes aquatiques.

La toxicité du chlorure et de l'acétate du triphénylétain, comme celle d'ailleurs des sels organiques de l'étain pour les animaux à sang chaud, et, singulièrement, pour l'homme et pour les animaux domestiques, bien que demandant à être précisée davantage [1], est telle qu'elle n'exclut pas leur emploi, dans la nature, l'acétate de triphénylétain étant d'ailleurs déjà utilisé en agriculture pour combattre certaines maladies cryptogamiques de la pomme de terre et de la betterave sucrière (*loc. cit.*).

[1] W. R. LEWIS et E. S. HEDGES, *Advances in Chemistry series*, 1959, nº 23, p. 190-203; Copyright by the American Chemical Society, 1956.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1962.

(*suite et fin.*)

Comptes rendus de la Société de Biologie, Tome CXLV, 1951 : *Sur la répartition de l'élément* 87 : francium *dans les tissus du rat normal*, par Marguerite Perey et André Chevallier. *Sur la fixation de l'élément* 87 : francium *dans le sarcome expérimental du rat*, par Marguerite Perey et André Chevallier. Tome CXLVI, 1952 : *Sur la fixation comparée de l'actinium K, du césium* 134 *et du rubidium* 86 *dans les sarcomes et les granulomes expérimentaux chez le rat*, par Marguerite Perey, André Chevallier et C. Lausecker. 3 extraits 25 cm.

Scientia, Série VI, 1953 : *le francium*, par Marguerite Perey. Paris, Hermann et Cie; 1 extrait 24 cm.

XVIe congrès international de chimie pure et appliquée, Paris 1957 : *Cinétique de la chromatographie du francium*, par Marguerite Perey et J. P. Adloff. *Dosage de l'actinium par son dépôt actif*, par Marguerite Perey et A. Hettler. Paris, Sédès; 2 extraits 24 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, Tome III, 1957 : *Francium*, par Marguerite Perey. Paris, Masson, 1 extrait 24 cm.

Cheminement et connexité dans les graphes. Application aux problèmes d'ordonnancement, par Bernard Roy. Thèse. Extrait de METRA, nº 1, 1962. Paris, SEMA; 1 vol. 25,5 cm.

Gallium. Propriétés principales. Bibliographie, par Pierre de la Breteque. Marseille, 1962; 1 vol. 26,5 cm (présenté par M. Louis Hackspill).

Revue de l'enseignement supérieur, nº 2, 1962. *Le Collège de France et le Muséum national d'histoire naturelle*; 1 fasc. 24,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

Id. Extrait. *Trois siècles d'histoire*, par Yves Laissus. Paris, 1962; 1 fasc. 24,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

Notes et mémoires sur le Moyen-Orient. Tome VII. *Contributions à la géologie de la Péninsule arabique*, par Camille Arambourg, M. Chatton, Maurice Chenevoy, Louis Dubertret, Robert Hudson, Michaël Morton, Jeanne Signeux, Jacques Sornay, Margaret Sudbury et René Wetzel. *Memorial Richard Allan Bramkamp*, par N. J. Sander. *Contribution à la parasitobogie agricole du Liban*, par Y. Arambourg. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1959; 1 vol. 28,5 cm.

Précis de la défense des végétaux. Paris, La Quinoléine, 1962; 1 vol. 14 cm.

Berner Beiträge zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. nº 12. *Gabriel Gustav Valentin* (1810-1883). *Versuch einer Bio-und Bibliographie*, von Erich Hintzsche. Bern, Verlag Paul Haupt, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Separatabdruck aus *Gesnerus* 16, 1959, 1-15. *Einige kritische Bemerkungen zur Bio-und Ergographie Albrecht von Hallers*, von Erich Hintzsche. 1 fasc. 22,5 cm

Academia republicii populare romîne. Institutul de matematică. Seminar O. Onicescu. *Algebre Lie*, de I. Cuculescu. Bucuresti. Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 20,5 cm.

Id. Seminar S. Stoilow 1959-1960. *Teoria potentialului pe suprafete riemanniene*, de N. Boboc, C. Constantinescu, si A. Cornea. Seminar M. Nicolescu 1959-1960. *Teoria spectrală in algebre Banach (necomutative) axată pe notiunea de rezolventă*, de C. Foias. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 2 fasc. 30 cm (multicopié).

Comisia de Automatizări. Institutul de Matematici. Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate. II. *Circuite cu tranzistori*, de Gr. C. Moisil. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 fasc. 30 cm (multicopié).

Studiul geologic al regiunii rosia-meziad (Muntii Padurea Craiului), de Ion Preda. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Singele si glandele endocrine, de Ruxandra Holban. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

The molecular basis of neoplasia. A collection of Papers presented at the fifteenth annual symposium on fundamental Cancer research, 1961. Austin, University of Texas Press, 1962; 1 vol. 23,5 cm.

Pacific Island terraces : Eustatic ? A symposium organized by Richard J. Russell, Baton Rouge, in *Zeitschrift für Geomorphologie*, suppl. 3. Berlin-Nikolassee Gebrüder Borntraeger; 1 fasc. 24 cm.

Atoll research bulletin, n° 85, 1961. Issued by The Pacific science Board. Washington, National Academy of Sciences; 1 fasc. 27 cm.

Pacific discovery. Vol. XIV, number 5. Hawaii, Welcomes Tenth Pacific science congress, 1961. California Academy of sciences; 1 fasc. 28 cm.

Organization and development of research in forestry in the pacific region. Section of Forestry, Tenth Pacific Science congress. Berkeley, California, 1962; 1 fasc. multicopié 27 cm.

The garden Journal. The New York Botanical garden. New York, 1962; 1 fasc. 29 cm.

Journal of the Polynesian society, vol. 70, n° 4, 1961 : *Some economic and social implications of Maori population growth in new Zealand*, by W. D. Borrie. *Population and social change : The prospect for Polynesia*, by Norma Mc Arthur. Wellington, new Zealand, The Polynesian society; 2 fasc. 24 cm.

Dental caries among Hawaii's school children, by Manuel C. W. Kau, James R. Robinson, Charles C. Bennett. Reprinted from *The Journal of the American Dental Association*, Vol. 63, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Ethnic differences and socio-cultural factors in cancer in Hawaii, by Walter B. Quisenberry. Honolulu, Hawaii, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Infrared and reflected solar radiation measurements from the Tiros II meteorological Satellite, by W. R. Bandeen, R. A. Hanel, John Licht, R. A. Stampfl, W. G. Stroud. Repinted from *Journal of geophysical research*, Vol. 66, n° 10, 1961; 1 extrait 24,5 cm.

A review of fire weather investigations in Australia, by H. E. Whittingham. Reprinted from *Australian Meteorological Magazine*, n° 35, 1961; 1 extrait 25,5 cm.

Problems in Compiling food composition data, by W. T. Wu Leung. Reprinted from *Journal of the American dietetic association*, Vol. 40, n° 1, 1962; 1 extrait 28 cm.

Tenth Pacific science congress. Divisions of Animal Science and of public Health and Medical sciences. *Schistosomiasis Japonica in domestic animals in Japan*, by SHIN OKOSHI. Tokyo, Univ. of Tokyo, s. d.; 1 extrait 28 cm.

The physical sciences in the first half of the nineteenth century : Problems and Sources, by L. PEARCE WILLIAMS. Ithaca, N. Y., Cornell University, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

L'orientació antropologico existencial de la Psiquatria, por DELFI ABELLA I GIBERT, Barcelona, Institut d'estudis catalans, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Quimica aplicada : a la farmacia, a la medicina, a la industria, por ROMULO BELL HUERTA. Santagio de Cuba, Editorial Arroyo, s. d.; 1 vol. 22 cm.

Ciba foundation colloquia on endocrinology. Vol. 14. *Immunoassay of hormones*. Editors G. E. W. WOLSTENHOLME, MARGARET P. CAMERON. London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 21 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AOÛT 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON

Rapport sur la première conférence mondiale des Parcs Nationaux (Seattle, U. S. A., 30 juin-7 juillet 1962), par M. **Théodore Monod.**

La première remarque que je désire faire concerne la participation à la Conférence. S'il est encourageant de voir 62 pays représentés (encore que de façons très diverses : d'une personne, cas fréquent, à 12 pour le Canada, puis à 116 pour les U. S. A.), on doit vivement regretter l'absence de tout autre délégué des pays de l'Est que le Professeur Gœtel (Pologne). Quand on sait ce que font pour la protection et conservation de la Nature des pays comme la Pologne, la Tchécoslovaquie, l'U. R. S. S., apparemment la Chine Populaire ([1]), etc., on ne peut que déplorer cet évident « déséquilibre » dans la composition même d'une Conférence qui eût souhaité mériter plus exactement son qualificatif de « mondiale ». On doit en tous les cas souhaiter que les Conférences suivantes de même nature parviennent, elles, à devenir plus effectivement « planétaires ».

En ce qui concernait les pays du Tiers-Monde, l'Afrique par exemple, les organisateurs avaient espéré voir chaque État représenté autant que possible par deux délégués, l'un étant une haute personnalité administrative, ayant des responsabilités gouvernementales au niveau des décisions à prendre, l'autre un technicien de la conservation. Pour des raisons diverses, cet espoir ne s'est que très partiellement réalisé, et même d'assez nombreux pays indépendants d'Afrique n'avaient malheureusement pas pu se faire représenter, par exemple : Tunisie, Libye, Égypte, Mauritanie, Guinée, Haute-Volta, Niger, Côte-d'Ivoire, Dahomey, Somalie, Éthiopie, République Centre Africaine, Gabon.

Toutefois, compte tenu des difficultés de toutes sortes qui s'opposent à la réunion d'une conférence internationale nombreuse (du moins dès qu'il ne s'agit plus de diplomatie, de politique ou d'économie), les courageux animateurs de la Conférence, et en particulier M. Harold J. Coolidge, auquel on doit d'ailleurs l'idée même de cette réunion, peuvent s'estimer satisfaits. Leur peine n'aura pas été perdue et il n'est pas douteux que —

même s'il ne s'agit pas d'un sujet capable de retenir, en gros titres, l'attention de la presse populaire à sensation — l'importance de cette *première* conférence internationale des Parcs Nationaux ne saurait être sous-estimée et que ses heureux effets se feront longtemps sentir, non seulement par le texte même des résolutions adoptées mais aussi par la riche documentation que constituent les travaux présentés, les discussions et, bien entendu, les contacts personnels entre hommes de bonne volonté et compagnons d'armes au service de la même juste cause.

Notons tout de suite que le titre de la Conférence, en ne parlant que des « Parcs Nationaux » se trouvait, en fait, un peu elliptique et pêchait par défaut puisque le programme de la réunion en réalité, au-delà de la formule spécifique du « parc national » proprement dit, touchait à d'autres types d'aires protégées, y compris la réserve intégrale, et puisque d'autre part, l'ordre du jour ne pouvait manquer de déboucher sur un certain nombre des problèmes de base, philosophiques et éthiques, qui « sous-tendent », nécessairement, l'effort des conservateurs. D'ailleurs, s'il existe bien des problèmes strictement techniques et administratifs *sui generis* spéciaux aux « Parcs Nationaux », on ne sera pas surpris de constater la grande complexité de l'interdépendance des questions de protection et de conservation dont les parcs ne sont, entre bien d'autres, qu'un aspect, et de voir évoqué, par exemple, à la Conférence le cas de certaines espèces animales en voie de disparition, ou un projet de charte mondiale.

Il est toutefois normal que le thème de l'aire protégée (parc ou réserves diverses) désormais au centre des préoccupations des conservateurs puisqu'il représente, en fin de compte, la seule solution possible au problème de la coexistence de la civilisation industrielle et de l'animal sauvage. Seule une délimitation précise, et efficace, des deux domaines, celui de la Nature et celui du paysage « anthropique », permettra de faire leur part aux deux éléments en présence, et en conflit.

L'ordre du jour de la Conférence se trouvait divisé en cinq sections, chacune d'entre elles ayant son président, son vice-président, son « Discussion Leader », son rapporteur et ses « Panelists », organisation qui peut avoir l'avantage psychologique d'assurer un rôle actif à de nombreux participants, mais qui présente, à mon avis, l'inconvénient d'alourdir inutilement les débats, en les prolongeant parfois au niveau de l'*estrade* au détriment de celui de la *salle*. Pour chaque section, en effet, il était prévu des introductions (président et « Leader »), des exposés individuels par les « Panelists », une discussion « intramural » (sur l'estrade), une autre discussion ouverte à l'ensemble des auditeurs, un résumé par le rapporteur et une conclusion du président. Le système, encore qu'il ait dans l'ensemble bien fonctionné, m'a paru peut-être un peu compliqué.

La première section avait pour titre : Buts, principes et politiques des Parcs Nationaux, la seconde : Valeur scientifique, économique et culturelle des Parcs Nationaux et des Réserves équivalentes (A. Les Parcs Nationaux

et les Réserves sont indispensables à la recherche dans des conditions naturelles non modifiées; B. Aspects et valeur économique des Parcs Nationaux et des Réserves équivalentes; C. Aspects culturels des Parcs Nationaux et des Réserves équivalentes). Puis venait une 3e section : Utilisation optimale des Parcs Nationaux et Réserves équivalentes, une 4e section : Administration des Parcs Nationaux et des Réserves équivalentes (A. Expériences pratiques acquises à partir des normes, méthode et types de planning dans les Parcs Nationaux et Réserves des différentes parties du Monde, B. L'enseignement du public dispensé dans les Parcs Nationaux par le moyen des services éducatifs, C. Protection des zones restées à l'état sauvage et des types d'habitats dans les Parcs Nationaux et les réserves équivalentes, enfin une 5e section : Coordination internationale des programmes concernant Parcs Nationaux et Réserves.

Les divers points de ce substantiel ordre du jour avaient fait l'objet d'une série de rapports, sollicités (et obtenus) à l'avance. Il n'y a donc pas eu de communications « tout venant » comme c'est trop souvent le cas dans les réunions internationales, et tout le matériel écrit, les « working papers », ont été des documents utiles, et spécialement rédigés pour un point déterminé de l'ordre du jour.

Il n'est pas douteux d'autre part, et il ne faut pas s'en étonner, que dans les discussions « from the floor » ou « open forums », il n'ait pas toujours été possible de maintenir les interventions dans les limites d'un sujet déterminé, ce qui peut tenir à la fois de la complexité, déjà évoquée, des problèmes et à l'occasionnelle tentation, pour certains délégués, de « placer » une déclaration nationale sans trop se soucier de son opportunité par rapport à l'ordre du jour.

Comme on devait s'y attendre, l'ensemble des exposés et discussions a fait apparaître à nouveau, à l'intérieur même d'un groupe d'ailleurs étroitement soudé par une évidente communauté d'idéal, je ne dirai pas des divergences, mais des diversités, et autant que le sont les structures ou les niveaux socio-économiques des États. Mais si les uns tiennent la conservation pour un devoir, ou une exigence éthique et les autres pour une bonne affaire, il n'est pas douteux qu'une doctrine est entrain de prendre corps, qui tend à présenter la protection de la Nature comme une activité nécessaire de l'État moderne, même en dehors de toute considération économique : il y a là, déjà, un critère de haute civilisation et un pays n'aura désormais plus le droit de se prétendre civilisé — au sens noble du mot, qui ne concerne que très partiellement les perfectionnements de nos mécaniques — s'il ne fait pas ouvertement, officiellement, courageusement sa place à la Nature « naturelle », au respect des êtres vivants, à la conservation des habitats et des espèces.

J'ai même eu la joie d'entendre un orateur — américain, je crois bien — insister sur une idée qui m'est chère, à savoir que fonder la conservation sur des notions d'utilité et de « rentabilité », c'est risquer de lui donner

des assises fragiles, puisque la définition même du profitable peut venir à changer, tandis qu'avec les connotations du Beau et du Bien, notre cause vient s'insérer dans l'Homme assez profondément pour échapper aux tumultes comme aux vicissitudes de la surface et participer par là au monde des seules choses durables et éternelles.

S'agissant d'une conférence largement intercontinentale — et non plus africaine comme celle de l'an dernier à Arusha — on n'aura pas été surpris d'entendre moins parler de « game cropping » et de protéines — mot qui d'ailleurs trop souvent employé seul, pourrait laisser croire qu'il est synonyme de produit animal, en ignorant le rôle des protéïnes d'origine végétale dans les régimes alimentaires d'un très grand nombre de millions d'hommes.

Les problèmes des Parcs et Réserves en pays sous-développés n'ont certes pas été oubliés et vu l'importante représentation de tant de pays sud-américains, asiatiques ou africains ne pouvaient l'être. Il a même été fort instructif de constater l'extrême variété des situations locales et partant, l'impossibilité où l'on se trouve de traiter la question « en bloc » et sans les discriminations nécessaires. De ces observations doit découler un sens plus averti de l'importance *internationale* de la question, qu'il s'agisse d'assurer à la notion même d'aire protégée, sous ses diverses formes, une sorte de reconnaissance officielle, une manière de statut international seul capable d'en « cristalliser » définitivement le contenu — ou qu'il faille envisager une efficace collaboration entre une expérience par endroits bientôt séculaire (1872-1972). et les tâtonnements laborieux, trop souvent méconnus des gouvernements locaux, s'efforçant de reproduire à l'échelle locale — *mutatis mutandis* naturellement — les grandes réussites classiques des quelques pays ayant pris, déjà, les choses au sérieux.

Parallèlement aux travaux menés en séance, des commissions diverses ont étudié des questions comme la nomenclature des aires protégées, les principes du « game management », le sort de la liste O. N. U. (E. C. O. S. O. C.) des Parcs et Réserves, etc.

Il est inutile de reproduire ici les 26 résolutions de la Conférence, qui seront largement diffusées ultérieurement, mais je tiens à en donner dès maintenant une rapide analyse.

1. Appui accordé à la World Wildlife Charter et satisfaction, pour la création du World Wildlife Fund. La charte mondiale est un document de première importance, qu'il faut souhaiter voir officiellement adopté par les Nations Unies. Les *vrais* amis de la Nature auront la joie en ces temps où l'Homme manifeste si volontiers sa résolution de ne pas abandonner les cruautés de l'âge de bronze, et où il est de bon ton (même chez bien des « conservationnistes ») de taxer de sensiblerie tout appel à la pitié, de découvrir tout un paragraphe contre la cruauté à l'égard des animaux. Bravo.

2. Collaboration souhaitable entre l'U. I. C. N. et l'International Biological Programme (I. B. O.) à propos de la protection d'une série d'habitats-types.

3. Reprise, modifiée, d'un vœu d'Arusha touchant l'établissement d'une collection systématique d'habitats-types inscrits sur une liste mondiale officielle et assurés d'une conservation définitive. Rôle, à cet égard, de l'U. I. C. N., de l'I. B. P., de l'I. U. B. S. et de l'U. N. E. S. C. O.

4. Appui aux projets U. N. E. S. C. O. de protection des paysages.

5. Importance des méthodes et des services d'éducation du public (U. S. A. : « interprétation ») dans les Parcs Nationaux; le rôle éducatif que peuvent et doivent jouer les Parcs.

6. Nécessité d'une coordination attentive et efficace des recherches scientifiques, souvent « interdisciplinaires » entreprises par les Parcs et Réserves.

7. Nécessité de soustraire la gestion des Parcs et Réserves (concernant des « valeurs éthiques et esthétiques ») aux fluctuations de la politique et, par conséquent, de confier dans chaque État, l'administration des Parcs et Réserves à un service autonome spécialisé. On n'a pas besoin de souligner l'importance de ce vœu en ce qui concerne tant de pays sous-développés où la protection de la Nature relève actuellement non de services scientifiques mais de services techniques, encore que dans plusieurs, la séparation entre « chasse » et « Parcs Nationaux » soit déjà effectuée.

8. A défaut de vastes Parcs, là où la création de ceux-ci est impossible, valeur des réserves plus petites, de types divers.

9. Valeur des sanctuaires et réserves *privées* là où celles-ci ont un statut juridique définitif et sont gérées par un Comité de Direction.

10. Autant que possible ni barrage, ni réservoirs, ni bâtiments à *l'intérieur* des Parcs. On peut s'étonner de voir pareil vœu tout à fait opposé à la doctrine et à la pratique actuelle du National Park Service, voté par une assemblée presque à demi-américaine : il y avait, il est vrai, le : « wherever possible ».

11. Utilité d'un « Committee on Park Planning » de l'U. I. C. N. qui pouvait utilement apporter son aide aux pays estimant en avoir besoin.

12. Les gouvernements et les organisations internationales dans leurs programmes d'aide aux pays sous-développés, et ceux-ci dans leurs plans nationaux doivent accorder plus d'importance à la conservation (eaux, sols, valeurs culturelles et scientifiques, etc); nécessités d'inclure des spécialistes de la conservation dans tous les plans de développement : aide possible de l'U. I. C. N.

13. Contenu très semblable à celui du n° 12.

14. Nécessité de songer déjà, devant le progrès des ravages exercés par l'homme dans la mer, à la protection des habitats marins, par la création de Parcs et Réserves océaniques.

15. Protection de la faune de l'Antarctique.

16. Protection de la Nature aux Galapagos : Fondation Charles Darwin.

17. Satisfaction pour le maintien des Parcs Congolais.

18. Appui aux projets d'écoles pour la formation des cadres moyens de la conservation en Afrique. Ce vœu pourra être utile aux créateurs de la future école de Mweka, qu'il faudrait pouvoir ouvrir à bref délai.

19. Souhait que le Ruanda conserve son statut au Parc National de la Kagera et aux volcans du Parc Albert.

20. Un État qui ne protège pas de la disparition une espèce menacée « avoue son incapacité à reconnaître sa responsabilité à l'égard des générations futures ».

21. Urgence de l'établissement de réserves spéciales pour diverses espèces menacées : Rhinocéros (en général), Orang-outan, Oryx d'Arabie, etc.

22. Approbation à la campagne du World Wildlife Found en faveur du Rhinocéros dont il reste : Noir : 11 000-13 500; Blanc : 2 500-3 000; Indien : 600; Sumatra : 100-150; Java : 24-50.

23. Souhait que la « Convention on Nature Protection and Wildlife Preservation in the Western Hemisphere » (1940) soit ratifiée et appliquée par les États ne l'ayant pas fait encore; création d'un Comité d'Amérique Latine au sein de l'U. I. C. N.

24. A l'occasion du centenaire de Yelowstone Park (1972), publications spéciales et congrès au Yellowstone.

25. Remerciements divers.

26. Encouragements aux îles Fidji pour leurs efforts en vue de la création et de l'extension d'aires protégées.

Tout ceci est fort bien. Mais il reste... le reste. Car s'il est aisé, dans une assemblée de convaincus, et souvent de professionnels de la conservation, d'émettre des vœux, il faut ensuite parvenir à convaincre, d'une part les gouvernements, c'est-à-dire les hommes politiques responsables, dont dépendent les décisions (et les crédits...), d'autre part, l'opinion publique sans laquelle rien d'utile ni de durable ne peut se faire. On le sait assez en Afrique où parfois d'admirables règlements (sur la chasse, par exemple) sont, pour ne pas dire plus, très partiellement appliqués....

Les progrès de la protection de la Nature ne relèvent ni du texte administratif, ni de la police, mais d'un changement d'esprit, d'une adhésion de la pensée (et du cœur), en fait d'une modification du climat psychologique. Le jour où les éducateurs, d'une part (la conservation ne figure, à ma connaissance dans aucun programme scolaire officiel en France, ni en Afrique francophone), la grande presse de l'autre, auront compris leur mission, et leur devoir, la partie sera — au moins à terme — gagnée.

Les aspects internationaux des problèmes traités à Seattle sont très importants. A divers niveaux.

Il y a les organisations « cosmiques », ou, du moins planétaires, type U. N. E. S. C. O., F. A. O., U. I. C. N., dont l'action s'étend à toute la surface terrestre. Il y a aussi les institutions régionales, par exemple, pour l'Afrique la C. C. T. A. et le C. S. A. qui, sans prétendre le moins du monde se substituer à un organisme spécialisé comme l'U. I. C. N., peuvent cependant servir utilement, sur place, en Afrique, la cause de la conservation. Je rappelle que le Docteur J. Verschuren (qui se trouvait à Seattle) est désormais le coordinateur interafricain pour la protection de la Nature (adresse actuelle : Tanganyika National Parks, Serengeti Research Project, P. O. 3134, Arusha, Tanganyika).

Si le projet de charte mondiale du World Wildlife Fund doit, on l'espère, se voir très largement adopté, il ne rend nullement inutile la mise en chantier, décidée par la C. C. T. A. à Abidjan (février 1962), d'une charte, elle, interafricaine et qui pourrait fournir aux États membres l'occasion de collaborer une fois de plus, dans un domaine qui doit les intéresser *tous*, sans aucun risque, en l'occurence, de soulever la moindre difficulté d'ordre politique.

(1) Vladimir Kozlik, *Ochrana prírodného prostredia v čínskej l'udovej republike* (*La protection des ressources naturelles dans la République Populaire de Chine*), *Ochrana Přírody*, Praha, XVII, 5, 1962, p. 70-71, 1 photographie.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès survenu, à Paris, le 13 août 1962, de M. **Charles Jacob**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

DÉLÉGATIONS.

M. **Raoul Combes** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu, le 8 septembre 1962, à Guérigny, Nièvre, pour l'inauguration d'une plaque commémorative qui sera apposée sur la maison natale de Édouard Bornet, en remplacement de M. René Souèges précédemment désigné et empêché.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

MÉCANIQUE. — *Dispositif de captation pour tuyères thermopropulsives à combustion périodique.* Note de MM. **Raymond Marchal** et **Pierre Servanty**, transmise par M. Henri Villat.

Un dispositif de captation d'air basé sur l'extinction d'ondes de choc au moyen d'ondes de détente, applicable aux pulsoréacteurs avec ou sans clapets mobiles, a été imaginé et expérimenté. Ce procédé permet l'emploi de ces propulseurs jusqu'à des vitesses transoniques au moins.

Considérons un canal cylindrique, siège d'un écoulement subsonique permanent de fluide et contenant dans une section droite l'orifice d'un ajutage également cylindrique, à l'extrémité duquel se produisent des variations importantes et très rapides de pression (*fig.* 1). Celles-ci provoquent la formation d'une onde de choc dans l'ajutage central et il est connu qu'à son arrivée dans le canal ce choc se propage d'une part vers l'amont, c'est-à-dire dans une direction opposée à l'écoulement, d'autre part vers l'aval, dans l'espace annulaire compris entre l'ajutage et la paroi du canal.

En appelant V_0 et V_1 les vitesses du fluide relativement aux parois, respectivement à l'amont et à l'aval de l'onde de choc se dirigeant vers l'amont, u_0 et u_1 les vitesses du fluide relativement à l'onde de choc, respectivement à l'amont et à l'aval de l'onde se dirigeant vers l'amont, a_0 et a_1 les célérités du son, et

$$M_0 = \frac{V_0}{a_0}, \qquad M_1 = \frac{V_1}{a_1}, \qquad \overline{M}_0 = \frac{u_0}{a_0}, \qquad \overline{M}_1 = \frac{u_1}{a_1},$$

la vitesse de l'onde relativement aux parois a pour valeur (vitesses positives vers l'aval)

$$V_\Delta = V_0 - u_0 = V_1 - u_1.$$

Le nombre de Mach de l'écoulement à l'aval de l'onde a pour valeur

$$(1) \qquad M_1 = \frac{V_0 - u_0 + u_1}{a_1} = (M_0 - \overline{M}_0)\frac{a_0}{a_1} + \overline{M}_1.$$

De même, pour l'onde aval en affectant des indices 2 et 3 les grandeurs respectivement avant et après le passage de l'onde se dirigeant vers l'aval

$$V'_\Delta = V_2 + u_2 = V_3 + u_3,$$

d'où le nombre de Mach de l'écoulement à l'aval de l'onde

$$M_3 = (M_2 + \overline{M}_2)\frac{a_2}{a_3} - \overline{M}_3. \qquad (2)$$

Les relations (1) et (2) jointes à l'équation de continuité et à la condition d'égalité des températures d'arrêt permettent de calculer toutes les grandeurs de l'écoulement en fonction du rapport de la section droite du canal à celle de l'espace annulaire autour de l'ajutage. Sans donner le détail de ce calcul, il apparaît immédiatement que V'_Δ est très supérieur à V_Δ. On peut alors utiliser la propriété des ondes de choc de se réfléchir en ondes

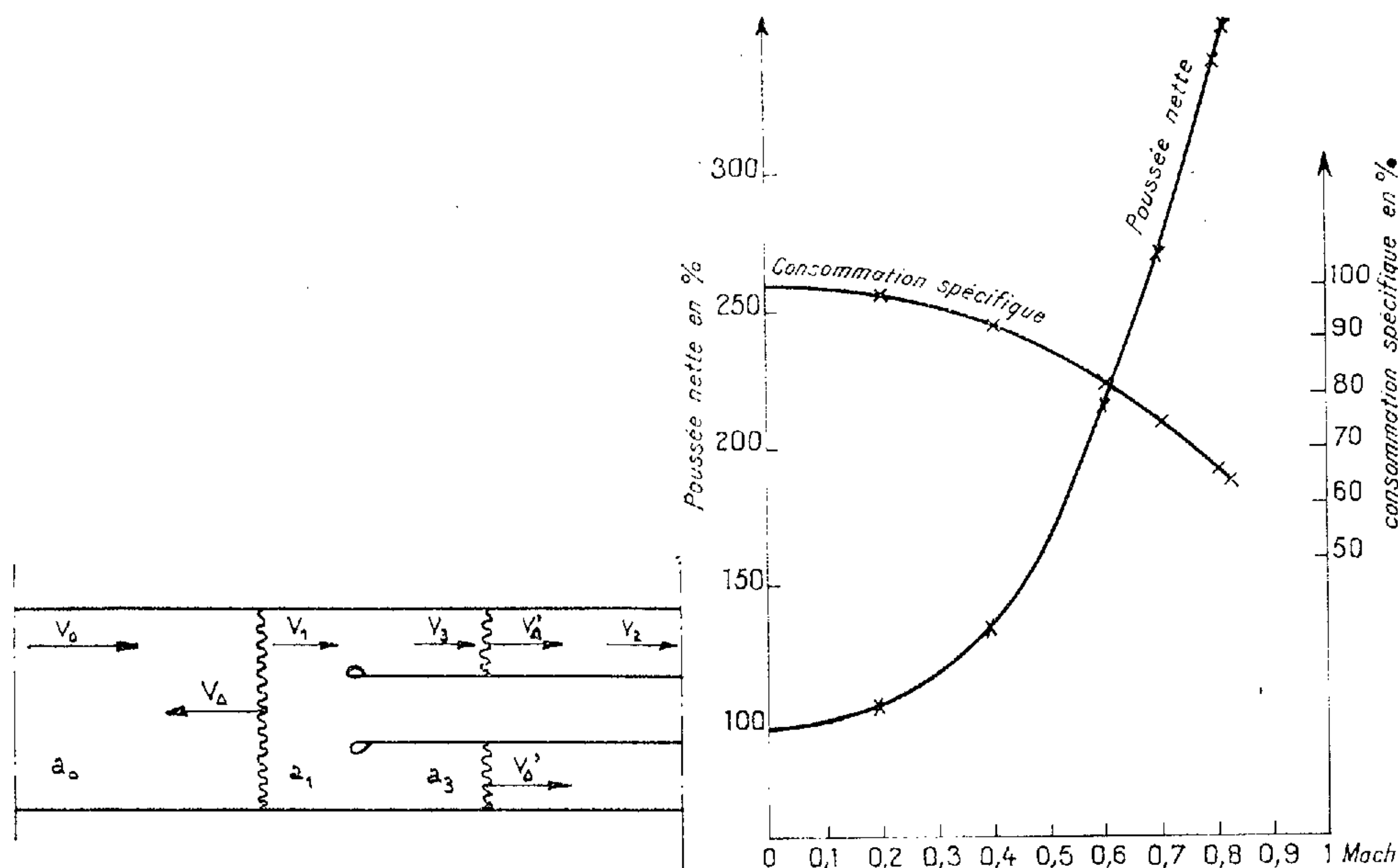


Fig. 1. Fig. 3.

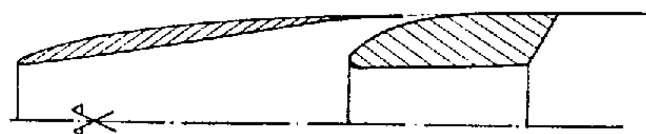
de détente à l'extrémité d'un canal ouvert sur l'atmosphère, pour agir sur l'onde de choc se dirigeant vers l'amont en affaiblissant son rapport de pression, ce qui permet de réduire progressivement la perturbation qu'elle provoque dans l'écoulement permanent à l'amont de l'ajutage.

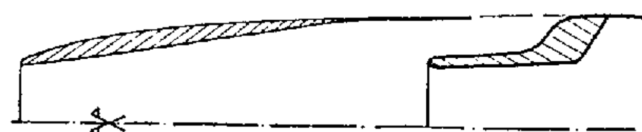
Si le canal cylindrique enveloppant l'ajutage est interrompu à l'aval de l'orifice de l'ajutage, à faible distance de celui-ci, l'onde se propageant vers l'aval se réfléchira presque immédiatement sur l'atmosphère en ondes de détente se propageant vers l'amont à vitesse sonique par rapport à leur état amont qui se trouve être l'état aval de l'onde de choc, état par rapport auquel l'onde de choc est subsonique. Les ondes de détente rattraperont donc progressivement l'onde de choc et réduiront son rapport de pression jusqu'à annuler son effet, car le temps de propagation vers la droite de l'onde V'_Δ et de retour vers la gauche des ondes de dépression peut être rendu inférieur au temps de propagation vers la gauche de l'onde V_Δ.

Nous avons appliqué ces propriétés au développement d'un nouveau

modèle de dispositif de captation pour tuyères thermopropulsives à combustion périodique. On sait que l'utilisation de ces propulseurs aux vitesses dépassant Mach 0,5, soit environ 600 km/h au niveau du sol, s'est heurtée à des difficultés considérables, liées au problème de la captation du débit de comburant et à la transformation de son énergie cinétique en énergie de pression car l'écoulement près de la chambre de combustion subit des variations périodiques importantes de vitesse et de pression.

Avec les dispositifs de captation classiques, la faible efficacité de la transformation de l'énergie cinétique en pression a pour conséquence de limiter à une faible valeur la part de la variation d'impulsion du débit de comburant qui se retrouve sous forme de force axiale propulsive appliquée au dispositif de captation et qui est insuffisante pour compenser l'accroissement de traînée du propulseur lorsque croît la vitesse de vol. Il s'ensuit que la poussée nette, c'est-à-dire la poussée que le propulseur est capable de transmettre à un aérodyne par l'intermédiaire de ses attaches après avoir équilibré sa propre traînée, décroît très rapidement lorsque la vitesse dépasse 500 km/h.


Fig. 2.


Fig. 2 *bis*.

Le nouveau type de dispositif de captation est représenté sur les figures 2 et 2 *bis*. Il est caractérisé par la présence, à l'amont de l'orifice alimentant la chambre de combustion périodique, d'un diffuseur de forme extérieure profilée se raccordant avec la ligne théorique représentant la méridienne du corps de révolution constitué par la chambre de combustion, mais matériellement interrompue dans une région voisine de l'orifice de la prise d'air, de façon à ménager, autour du carénage reliant l'orifice d'entrée à la chambre de combustion, une fente annulaire mettant l'espace interne du diffuseur en communication avec l'atmosphère. La forme intérieure du diffuseur est dessinée pour ménager à l'écoulement incident une section droite progressivement croissante de façon à ralentir sa vitesse en accroissant sa pression jusqu'à la région de l'orifice de prise d'air.

A partir de ce plan, l'espace annulaire offert à l'écoulement interne entre le diffuseur et le carénage de prise d'air peut être constant (*fig.* 2 *bis*) ou décroissant jusqu'à l'atmosphère (*fig.* 2), ces deux configurations donnant également de bons résultats.

Des tuyères thermopropulsives à combustion périodique sans organe mobile dotées de ce dispositif de captation ont été expérimentées en soufflerie jusqu'à Mach 0,85. Dans tout le domaine de mouvement exploré la poussée nette croît et la consommation spécifique de carburant décroît lorsque la vitesse relative du propulseur augmente. La figure 3 rend compte de ces résultats.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *La théorie de l'aile mince en magnétohydrodynamique.* Note (*) de M. **Lazare Dragoş**, transmise par M. Henri Villat.

1. Considérons le mouvement d'un fluide conducteur, de conductivité arbitraire, en présence d'un profil mince. Dans le cas du fluide parfait conducteur (R_M infini) le problème a été considéré par W. R. Sears et E. L. Resler Jr [1]. Mc Cune [2] a donné la solution du même problème dans le cas R_M fini. La solution de Mc Cune est valable si l'on néglige les puissances de R_M^{-1} supérieures à l'unité.

Nous donnons la solution exacte pour R_M quelconque.

2. Les équations du mouvement, en variables sans dimensions, d'un fluide conducteur, incompressible et sans viscosité, sont

$$(\bar{q}\,\mathrm{grad})\,\bar{q} + \frac{1}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p = \frac{1}{m^2}\left[(\overline{\mathrm{H}}\,\mathrm{grad})\,\overline{\mathrm{H}} - \frac{1}{2}\,\mathrm{grad}\,\mathrm{H}^2\right], \tag{1}$$

$$\mathrm{div}\,\bar{q} = 0, \qquad \mathrm{div}\,\overline{\mathrm{H}} = 0, \qquad \mathrm{rot}(\bar{q}\times\overline{\mathrm{H}}) + \frac{1}{\mathrm{R_M}}\,\Delta\overline{\mathrm{H}} = 0, \tag{2}$$

avec

$$\mathrm{R_M} = \frac{\mathrm{LU}}{\eta}, \qquad m^2 = \frac{4\pi\rho\mathrm{U}^2}{\mu\mathrm{H}_0^2}, \qquad \eta = \frac{1}{4\pi\sigma\mu}, \tag{3}$$

U étant la vitesse du fluide à l'infini, H_0 l'intensité du champ magnétique à l'infini et L une longueur caractéristique.

En approximation linéaire, les équations (1), (2) deviennent

$$\frac{\partial\bar{v}}{\partial x} + \frac{1}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p = \frac{1}{m^2}\left[(\bar{n}\,\mathrm{grad})\,\bar{h} - \bar{n}\,\mathrm{grad}\,\bar{h}\right], \tag{4}$$

$$\mathrm{div}\,\bar{v} = 0, \qquad \mathrm{div}\,\bar{h} = 0, \qquad (\bar{n}\,\mathrm{grad})\,\bar{v} - \frac{d\bar{h}}{\partial x} + \frac{1}{\mathrm{R_M}}\,\Delta\bar{h} = 0, \tag{5}$$

où

$$q_x = 1 + u, \qquad q_y = v, \qquad \mathrm{H}_x = n_1 + h_x, \qquad \mathrm{H}_y = n_2 + h_y;$$

$\bar{n}(n_1, n_2)$ est le verseur qui indique la direction du champ magnétique à l'infini. Nous avons encore $\lim_\infty(\bar{v}, \bar{h}, p) = 0$.

Le système (4), (5) admet la solution générale suivante, valable pour $y \gtrless 0$:

$$\left\{\begin{aligned}
u(x, y\pm) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{B}_\pm(\lambda)\,\frac{r_\pm}{\lambda^2 - r_\pm^2}\,e^{-i\lambda x}e^{r_\pm y}\,d\lambda + \frac{\partial\varphi}{\partial x} = u_{\mathrm{R}} + \frac{\partial\varphi}{\partial x},\\
v(x, y\pm) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{B}_\pm(\lambda)\,\frac{i\lambda}{\lambda^2 - r_\pm^2}\,e^{-i\lambda x}e^{r_\pm y}\,d\lambda + \frac{\partial\varphi}{\partial y} = v_{\mathrm{R}} + \frac{\partial\varphi}{\partial y},\\
h_x(x, y\pm) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{A}_\pm(\lambda)\,\frac{r_\pm}{\lambda^2 - r_\pm^2}\,e^{-i\lambda x}e^{r_\pm y}\,d\lambda + \frac{\partial\psi}{\partial x} = h_{x\mathrm{R}} + \frac{\partial\psi}{\partial x},\\
h_y(x, y\pm) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{A}_\pm(\lambda)\,\frac{i\lambda}{\lambda^2 - r_\pm^2}\,e^{-i\lambda x}e^{r_\pm y}\,d\lambda + \frac{d\psi}{\partial y} = h_{y\mathrm{R}} + \frac{d\psi}{\partial y},\\
p(x, y\pm) &= -\rho\,\frac{i}{\sqrt{2\pi}}\,\frac{n_2}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda}\,\mathrm{A}_\pm(\lambda)\,e^{-i\lambda x}e^{r_\pm y}\,d\lambda - \rho\,u(x, y\pm),
\end{aligned}\right. \tag{6}$$

où

(7) $$\Delta\varphi = \Delta\psi = 0, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial x} = n_1 \frac{\partial\varphi}{\partial x} + n_2 \frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial y} = n_1 \frac{\partial\varphi}{\partial y} - n_2 \frac{\partial\varphi}{\partial x},$$

(8) $$r_{\pm}(\lambda) = \left[i\lambda n_1 n_2 + i\lambda m \sqrt{\frac{\lambda^2 m^2}{R_M^2} - (m^2 - 1)\frac{i\lambda}{R_M} + n_2^2} \right] \Big/ \left[n_2^2 - \frac{i\lambda m^2}{R_M} \right],$$

(9) $$B_{\pm}(\lambda) = A_{\pm}(\lambda) \left[\frac{n_1}{m^2} - \frac{n_2}{m^2} \frac{r_{\pm}}{i\lambda} \right].$$

Les fonctions $\varphi(x, y)$ et $B_{\pm}(\lambda)$ sont à déterminer par les conditions aux limites que nous allons préciser.

3. L'équation du profil étant $y = Y(x)$, $a \leq x \leq b$, nous avons les conditions suivantes :

(10) $$v_R(x, 0\pm) + \left.\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right|_{y=0\pm} = Y'(x) \qquad (a \leq x \leq b),$$

(11) $$\left.\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|_{0\pm} - \left.\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|_{0-} = h_{xR}(x, 0-) - h_{xR}(x, 0+),$$

(12) $$\left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{0+} - \left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{0-} = h_{yR}(x, 0-) - h_{yR}(x, 0+).$$

Les conditions (11), (12) expriment la continuité des composantes du champ magnétique, en l'absence de courants de surface.

4. Nous considérons maintenant le cas où le champ magnétique à l'infini est parallèle à la vitesse U du fluide, c'est-à-dire où $n_1 = 1$, $n_2 = 0$. Nous admettons que $m \neq 1$, c'est-à-dire que

$$U \neq H_0 \sqrt{\frac{\mu}{4\pi\rho}}.$$

Les conditions aux limites (10), (11), (12) nous donnent

(13) $$h_{xR}(x, 0\pm) = m^2 u_R(x, 0\pm) = -\left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{y=0\pm},$$

la fonction $\varphi(x, y)$ étant déterminée par la condition

(14) $$\left.\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right|_{y=0\pm} - Y'(x) = \pm \frac{1}{m^2\sqrt{2\pi}} \int_a^b \left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=\alpha} I(x-\alpha)\, d\alpha \qquad (a \leq x \leq b,\ y = 0\pm).$$

On aboutit à l'équation intégrale

(15) $$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = G(x) + \int_a^b \left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=\alpha} N(x, \alpha)\, d\alpha \qquad (a \leq x \leq b),$$

avec les notations

(16) $$\begin{cases} I(x) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i\lambda\, e^{-i\lambda x}\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - \left(1 - \frac{1}{m^2}\right) i\lambda R_M}}, \\ N(x, \alpha) = \dfrac{1}{\pi\sqrt{2\pi}} \sqrt{(x-a)(b-x)} \displaystyle\int_a^b \frac{I(t-\alpha)}{\sqrt{(t-a)(b-t)}} \frac{dt}{x-t}, \\ G(x) = \dfrac{1}{\pi} \sqrt{(x-a)(b-x)} \displaystyle\int_a^b \frac{Y'(t)}{\sqrt{(t-a)(b-t)}} \frac{dt}{x-t}, \end{cases}$$

les deux dernières intégrales étant prises en valeur principale au sens de Cauchy.

Les composantes rotationnelles u_R, v_R, h_{xR}, h_{yR} des vitesses et du champ magnétique se déterminent au moyen de $A_\pm(\lambda)$

$$(17) \qquad A_\pm(\lambda)\,\frac{r_\pm}{\lambda^2 - r_\pm^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} h_{xR}(x, 0\pm)\, e^{i\lambda x}\, dx = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_a^b \frac{\partial \varphi_1}{\partial x}\, e^{i\lambda x}\, dx$$

et par la représentation (6).

Dans le cas où $R_M \to \infty$ on obtient $I(x) = 0$ et le mouvement est irrotationnel. C'est le résultat de W. R. Sears et E. L. Resler Jr.

(*) Séance du 13 août 1962.

(1) W. R. SEARS et E. L. RESLER, Jr, *J. Fluid Mech.*, 5, 1959, p. 257.

(2) J. E. MC CUNE, *J. Fluid Mech.*, 7, 1960, p. 449.

(3) C. JACOB, *Introduction mathématique à la Mécanique des fluides*, Bucarest-Paris, 1959.

(4) E. C. LARY, *J. Fluid Mech.*, 12, 1962, p. 209.

(*Université de Bucarest, Faculté de Mathématique et de Mécanique.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Généralisation de la méthode analogique à l'étude du phénomène d'ionisation dans les isolants solides.* Note (*) de M. **Bui Ai**, transmise par M. Charles Camichel.

On utilise un dispositif analogique antérieurement décrit en vue de l'interprétation du mécanisme électrique des décharges à la surface d'un isolant dans deux types de cellules d'étude de forte capacité dites à action globale : cellules à une ou deux lames de diélectriques gazeux.

Dans une Note précédente (1) nous avions exposé la méthode générale d'étude, au moyen d'un dispositif analogique, du mécanisme électrique des phénomènes d'ionisation dans les vacuoles d'isolants solides. Nous avons été conduit à l'application généralisée de cette méthode aux échantillons d'isolant de grande capacité propre, qu'il s'agisse d'une isolation complète de machine électrique renfermant de petites cavités remplies de gaz (*fig.* 1) ou d'éprouvettes de dimensions importantes qu'on soumet à la dégradation dans les cellules d'essais dites à action globale. Envisageant essentiellement ici le problème de ce dernier point de vue, nous distinguerons successivement deux types de cellules.

1. *Cellule à une seule lame de diélectrique gazeux.* — Un tel dispositif est schématisé sur la figure 2 tandis que le circuit électrique équivalent fait l'objet de la figure 3. Le montage de la cellule analogique est identique à celui décrit dans la Note déjà citée. On observe comme précédemment, qu'après un temps très court, $\varepsilon < 10^{-8}$ s correspondant à la durée de conduction dans les diélectriques gazeux, tout se passe comme si l'on appliquait un échelon de tension ΔV au circuit de la figure 4, ΔV représentant la différence de potentiel aux bornes de c avant la décharge. On en déduit la tension aux bornes de R

$$(1)\qquad V_R = \frac{\Delta V b}{a(\gamma+k)k^{-1}+\gamma+b\gamma k^{-1}+b}\, e^{-\frac{t}{R[(ab+ac+cb)k+\gamma(b+c)][(k+a)(b+c)+bc]^{-1}}}.$$

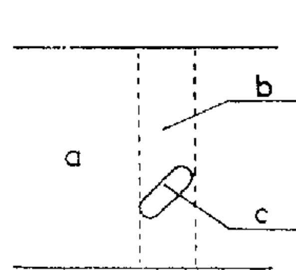
Les courbes de la figure 5 donnent, en fonction de a qui, dans une cellule réelle, représente à peu près la capacité totale de l'éprouvette, les variations de la hauteur de l'impulsion V_R^0 et de sa constante de temps τ obtenues par un calcul très approché et par les mesures directes sur la cellule analogique. On voit donc qu'une augmentation de la valeur de a entraîne une augmentation de τ et une diminution corrélative de V_R^0. Ce dernier résultat est intéressant par le fait qu'il permet de prévoir les dimensions des cellules d'essai de manière à ce que les impulsions soient suffisamment grandes pour être détectées par les appareils de mesure.

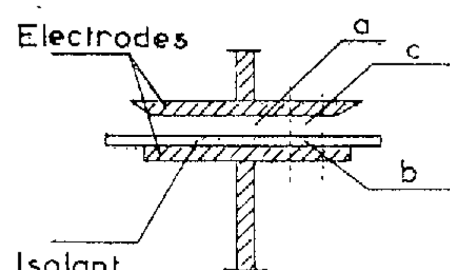
De la formule (1) on déduit la charge s'écoulant à travers la résistance R à chaque amorçage de c, soit

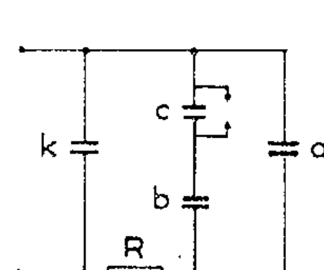
$$(2)\qquad q_R = \frac{\Delta V b}{a(\gamma+k)k^{-1}+\gamma+b\gamma k^{-1}+b}\,[(ab+ac+cb)k+\gamma(b+c)][(k+a)(b+c)+bc]^{-1}.$$

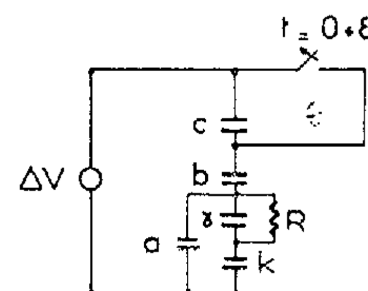
Cette relation montre que, comme pour les cellules à action localisée, il n'existe aucun rapport entre q_R et la charge dépensée dans la vacuole $q_c = \Delta V c$. C'est ainsi que dans le cas d'une cellule réelle où b, c, γ sont beaucoup plus faibles que a et k, $q_R = \Delta V b$.

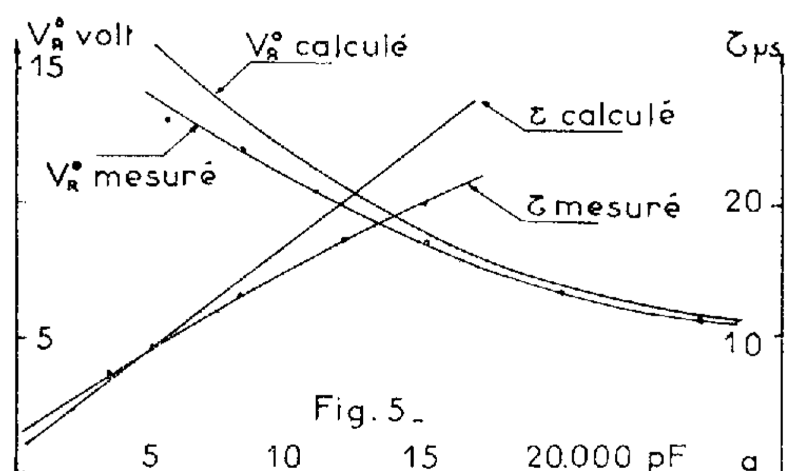
2. *Cellule à deux lames de diélectrique gazeux.* — Dans le but d'augmenter la surface d'attaque du matériau (2) on dispose l'éprouvette au milieu

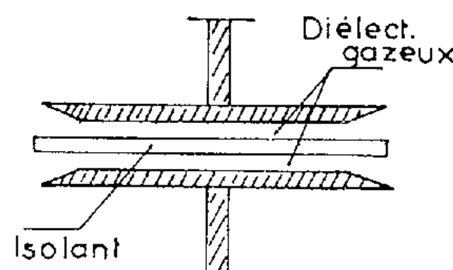


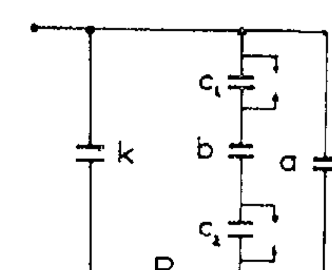


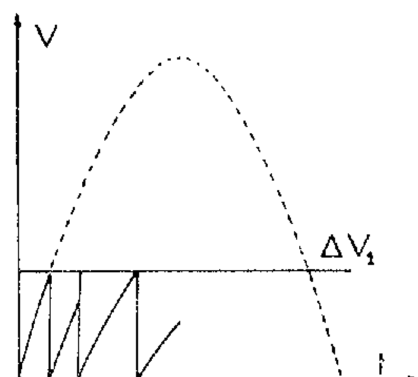


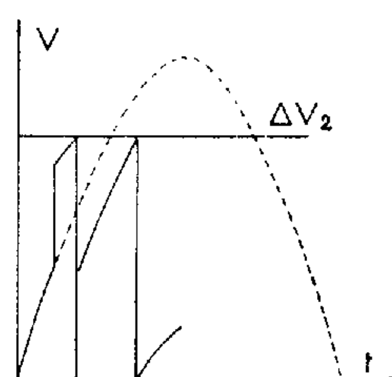












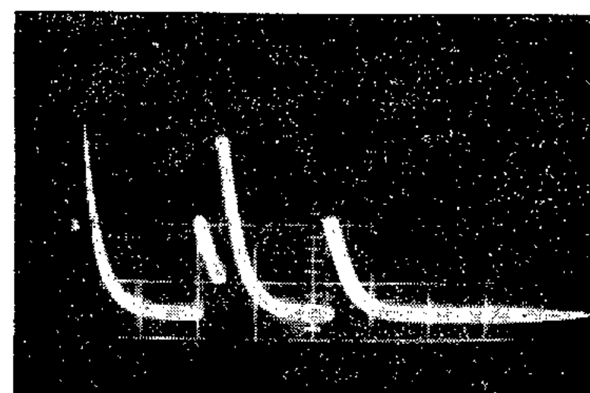


Fig. 1. — Vacuole gazeuse dans un isolant solide.
Fig. 2. — Cellule à action globale.
Fig. 3. — Schéma électrique correspondant à une cellule globale.
Fig. 4. — Schéma équivalent d'une cellule globale après chaque amorçage.
Fig. 5. — Courbes donnant la variation de V_R^0 et de τ en fonction de a.
Fig. 6. — Cellule à deux lames d'air.
Fig. 7. — Schéma électrique correspondant à une cellule double.
Fig. 8. — Tension aux bornes de c_1.
Fig. 9. — Tension aux bornes de c_2.
Fig. 10. — Impulsions aux bornes de R.

de l'intervalle séparant les électrodes (*fig.* 6). Le schéma électrique correspondant est celui de la figure 7. Les figures 8, 9, 10 montrent respectivement les différences de potentiel observées aux bornes de c_1, c_2 et R; dans le cas où la tension de seuil ΔV_1 dans c_1 est légèrement inférieure à la valeur correspondante ΔV_2 de c_2 : comme b est très grand devant c_1 et c_2

lorsque la différence de potentiel aux bornes de c_1 passe de ΔV_1 à o, la variation de même valeur absolue mais de sens contraire qui apparaît dans le circuit se retrouve pratiquement aux bornes de c_2. Ceci a pour conséquence d'amener plus rapidement la tension aux bornes de c_2 à la valeur disruptive ΔV_2 et d'augmenter le nombre d'impulsions. On peut conclure que la cellule double s'avère particulièrement intéressante pour l'étude de l'attaque des isolants par ionisation en raison de l'intensification du phénomène à laquelle il conduit. De plus, on peut, comme dans les cas précédents, calculer les tensions aux bornes de R dues respectivement aux décharges de c_1 et c_2 ainsi que les quantités d'électricité correspondantes.

Pour les premières,

$$(3)\qquad V_R^{c_1} = \frac{\Delta V_1 bc_2 (b+c_2)^{-1}}{a\dfrac{k+\gamma}{k}+\gamma+\dfrac{bc_2\gamma}{(b+c_2)k}+\dfrac{bc_2}{b+c_2}}\, e^{-\dfrac{t}{R\left[\dfrac{\left(a+\dfrac{bc_1c_2}{bc_2+bc_1+c_1c_2}\right)k+\gamma}{k+a+\dfrac{bc_1c_2}{bc_2+bc_1+c_1c_2}}\right]}};$$

$$(4)\qquad q_R^{c_1} = \frac{\Delta V_1 bc_2 (b+c_2)^{-1}}{a\dfrac{k+\gamma}{k}+\gamma+\dfrac{bc_2\gamma}{(b+c_2)k}+\dfrac{bc_2}{b+c_2}}\left[\frac{\left(a+\dfrac{bc_1c_2}{bc_2+bc_1+c_1c_2}\right)k+\gamma}{k+a+\dfrac{bc_1c_2}{bc_2+bc_1+c_1c_2}}\right].$$

Pour les secondes, il suffit de permuter les indices 1 et 2 dans les relations ci-dessus.

Ainsi, dans le cas d'une cellule réelle où

$$k \gg a,\qquad b \gg c_1,\qquad b \gg c_2\qquad \text{et}\qquad a \gg \gamma,$$

la somme des charges qui traverse la résistance R est de forme

$$\sum q_R = \Delta V_1 c_2 + \Delta V_2 c_1,$$

tandis que la charge dépensée dans les deux vacuoles c_1 et c_2 s'écrit

$$\sum q_c = \Delta V_1 c_1 + \Delta V_2 c_2.$$

D'où le résultat très important suivant : dans une cellule double symétrique, c'est-à-dire lorsque $\Delta V_1 \simeq \Delta V_2$ et $c_1 \simeq c_2$,

$$\sum q_R = \sum q_c,$$

c'est-à-dire que la quantité d'électricité déduite des mesures aux bornes de R est égale à la charge totale écoulée.

(*) Séance du 30 juillet 1962.
(1) Bui Ai, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 67.
(2) R. Lacoste, *Bull. Soc. franç. Électr.*, n° 26, février 1962, p. 118.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue des Écoles.*)

MAGNÉTISME. — *Accroissement du diamagnétisme d'un graphite par broyage.* Note (*) de MM. **André Marchand, Adolphe Pacault** et **Alain Forchioni**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le broyage au moyen d'un broyeur rotatif augmente le diamagnétisme d'un graphite naturel de Madagascar (G_0), dont le comportement magnétique se rapproche alors de celui d'un pyrocarbone (graphite pyrolytique déposé vers 2 100°C).

1. Des expériences analogues ont été faites sur trois autres graphites [2] préalablement purifiés sous atmosphère de chlore à 3 000°C : un graphite artificiel (qualité « PT ») de la Société Carbone-Lorraine (G_1), un graphite naturel de Ceylan (G_2) et un coke de brai graphité à 3 000°C (G_3) qui a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études [3].

Ils ont été broyés au moyen d'un broyeur rotatif en carbure de bore dans les mêmes conditions que le graphite G_0 [1]. Le tableau I rassemble les valeurs des susceptibilités magnétiques moyennes $\bar{\chi}$ (par gramme).

On constate que le graphite naturel de Ceylan est plus diamagnétique après broyage. Bien que moindre, l'effet est identique à celui observé sur le graphite naturel de Madagascar. En revanche, le diamagnétisme des graphites artificiels polycristallins diminue lorsque augmente le temps de broyage [4].

Tableau I.

Type de graphite.	Temps de broyage (mn).	Dimensions des grains obtenus (μ).	$-10^6\bar{\chi}$ (C. G. S.) (précision 2 %).
G_1 (artificiel)	0	<25	6,89
	indéterminé (quelques minutes)		6,28
G_2 (Ceylan)	0	–	6,62
	2	<200	6,97
	4	<200	6,93
	8	<200	6,93
	8	200 à 500	6,81
G_3 (artificiel)	0	1 mm environ	6,46
	6	<25	5,93
	10	<25	5,90
	20	<25	5,75

2. Afin de bien préciser que cet effet est fondamentalement dû à une modification de la structure des graphites, l'échantillon G_0 choisi parce que présentant l'effet le plus important, a été traité après broyage à des températures (HTT) comprises entre 1 000 et 3 025°C pendant 2 h sous atmosphère d'argon. Le tableau II réunit les susceptibilités, mesurées

à 20°C, de ces différents échantillons retraités, ainsi que les valeurs de K_0 et T_0 (5), (1) du graphite initial et du graphite broyé.

Le retraitement thermique restitue progressivement la susceptibilité magnétique initiale du graphite (6).

3. Le retour, par retraitement thermique, à la structure graphitique est analogue à celui constaté par Fischbach (7) et A. Pacault et E. Poquet (8) : le traitement thermique des pyrocarbones, à des températures comprises entre 2 000 et 3 000°C, abaisse leur diamagnétisme, qui passe d'ailleurs par un minimum pour une température de 2 900°C (7) ou 2 700°C (8). Ce minimum de la courbe $\bar{\chi} = f$ (HTT) semble également exister pour le graphite G_0 broyé (tableau II), mais la précision des mesures ne permet pas de l'affirmer.

TABLEAU II.

Graphite de Madagascar G_0.

	$-10^6 \bar{\chi}$ (C. G. S.).	$-10^6 K_0$ (C. G. S.).	T_0 (°K).
Graphite initial	7,25 ± 0,15	29,15	315
G_0 broyé 8 mn	8,15 ± 0,15	42,05	215
G_0 broyé et traité à :			
1 010°C	7,71 ± 0,15	–	–
1 415	7,46 »	34	257
1 620	7,54 »	34	257
1 825	7,53 »	–	–
2 030	7,26 »	–	–
2 235	7,26 »	–	–
2 445	7,36 »	–	–
2 650	7,23 »	30	294
2 860	6,98 »	–	–
2 900	7,13 »	–	–
3 025	7,14 »	–	–

On peut donc penser que le broyage rotatif transforme partiellement l'organisation tripériodique du graphite en une organisation bipériodique analogue à celle des pyrocarbones (9), la structure feuilletée du graphite de Madagascar se prêtant particulièrement bien à ce clivage.

Bien que la forme du spectre de rayons X soit sensiblement modifiée, le taux de graphitation g (10) reste égal à 1 avant et après broyage, ce qui contredirait cette hypothèse. On pourrait alors interpréter les résultats observés en considérant que le broyage crée des défauts — « trappes à électrons » — qui abaissent le niveau de Fermi (diminution constatée de T_0) en ne laissant subsister qu'un nombre réduit d'électrons libres de plus faible masse effective.

Il est d'ailleurs probable que ces deux explications doivent être invoquées simultanément; les défauts ainsi créés amorçant le passage de la structure tripériodique à la structure bipériodique.

(*) Séance du 13 août 1962.

(1) A. PACAULT, A. MARCHAND, BOY et Mme POQUET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1275.

(2) Ces échantillons sont ceux actuellement étudiés par le Groupe National d'étude des Carbones.

(3) PACAULT, MARCHAND et coll., *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 892.

(4) Il est possible qu'un temps de broyage extrêmement court fasse apparaître une augmentation du diamagnétisme de ces derniers, mais l'interprétation d'une telle expérience serait sujette à caution. C'est vraisemblablement à la structure particulière des graphites naturels qu'on doit de pouvoir mettre nettement en évidence cet accroissement du diamagnétisme par broyage. Cet accroissement ne peut naturellement pas être expliqué par une souillure du produit, contre laquelle toutes précautions ont été prises; l'effet d'une souillure d'ailleurs serait nécessairement de sens opposé à celui observé.

(5) A. PACAULT et A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 489; A. MARCHAND, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 469.

(6) Cet effet ne pourrait naturellement pas être observé si des souillures étaient à l'origine de l'accroissement du diamagnétisme résultant du broyage.

(7) FISCHBACH, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1613.

(8) A. PACAULT et E. POQUET, *Comptes rendus* (à paraître).

(9) M. MAZZA, A. MARCHAND et A. PACAULT, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 657.

(10) MM. Gasparoux et E. Poquet ont effectué les mesures du taux de graphitation.

MAGNÉTISME. — *Différences des lois entre les deux effets magnétiques dus aux changements de tension et de température pour le permalloy à 94 % de nickel et le nickel pur.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Pour le permalloy dont la composition de nickel est au-dessus de 90 %, la variation irréversible de l'aimantation due au changement de tension et l'augmentation de susceptibilité sur la courbe de première aimantation causée par un changement de tension ne présentent pas les mêmes lois que dans le cas de permalloy au-dessous de 90 %, tandis que les deux effets dus aux variations de température sont représentés par les mêmes lois que dans le cas de permalloy au-dessous de 90 %.

Nous avons montré dans des Notes antérieures (1) que l'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de tension et l'effet de l'élévation de la courbe de première aimantation due au changement de tension sont représentés par les mêmes formules que celles des deux effets magnétiques dus aux variations de température dans les alliages Fe-Ni dont la composition de nickel est au-dessous de 90 %, quand on remplace la température T des formules (2) de deux effets dus aux variations de température, par la tension σ; c'est-à-dire, en reprenant les notations des Notes antérieures [(1), (2), (3)], nous avons pour l'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de tension la formule suivante :

$$\text{(1)} \qquad X(\sigma_a \sigma_b) = X(\sigma_b \sigma_a) = k_\sigma J \sigma$$

et pour l'effet de l'élévation de la courbe de première aimantation due à la variation de tension les formules suivantes :

$$\text{(2)} \qquad Y_{\sigma c}(\sigma_a \sigma_b) = k_{yc} J(\underline{\sigma_b})\, \sigma^n,$$

$$\text{(3)} \qquad Y_{\sigma a}(\sigma_b \sigma_a) = k_{yd} J(\underline{\sigma_a})\, \sigma^n.$$

Quand on mesure les deux effets pour l'échantillon de permalloy dont la proportion de nickel est supérieure à 90 %, on n'obtient plus les formules (1), (2) et (3), probablement en raison du changement de signe de l'énergie magnétocristalline. Alors, pour l'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de tension, la valeur de l'effet de l'augmentation de tension $X(\sigma_a \sigma_b)$ et celle de la diminution de tension $X(\sigma_b \sigma_a)$ ne sont pas égales, comme le montre la figure 1 *a* pour le nickel pur et elles ne sont proportionnelles ni à la valeur de l'aimantation, ni à l'amplitude de changement de tension. Pour l'effet de l'élévation de la courbe de première aimantation due à la variation de tension, la valeur Y n'est pas proportionnelle à la valeur de l'aimantation surtout si le changement de tension est très grand, comme le montre par exemple la figure 2 relative à un permalloy à 94,3 % de nickel. Cependant, quand on mesure les deux effets dus aux

changements de température même dans la région au-dessus de 90 % de nickel, on obtient les formules qui correspondent à (1), (2) et (3), c'est-à-dire la formule

$$X(T_a T_b) = X(T_b T_a) = k_t JT \quad (4)$$

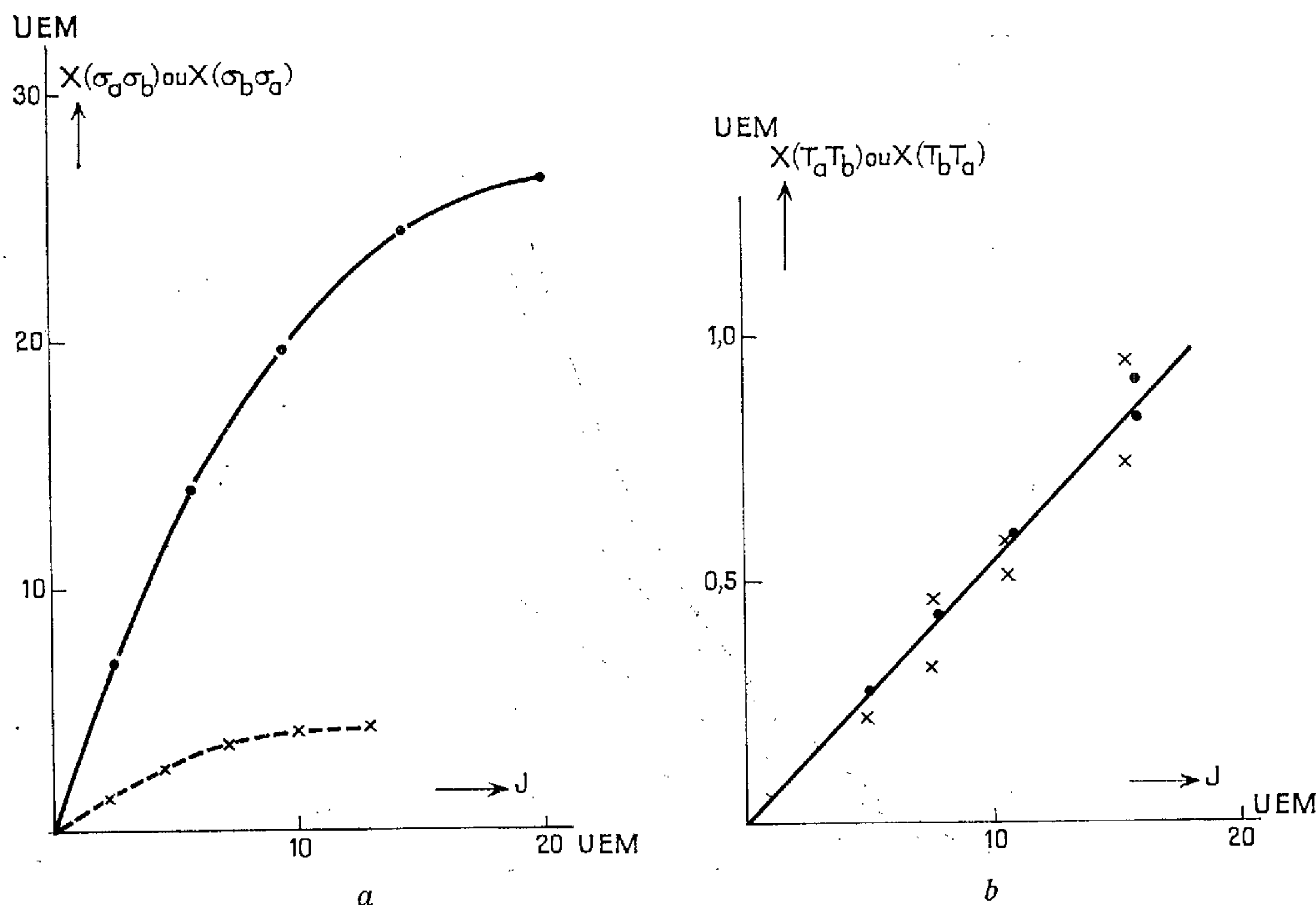


Fig. 1 *a*. — L'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de tension en fonction de l'aimantation pour un fil de nickel pur.

$\times$ $X(\sigma_a \sigma_b) = J(\underline{\sigma_a}\sigma_b) - J(\underline{\sigma_a \sigma_b})$;

$\bullet$ $X(\sigma_b \sigma_a) = J(\underline{\sigma_b}\sigma_a) - J(\underline{\sigma_b \sigma_a})$

dans le cas où $\sigma_a = 0$, $\sigma_b = 6{,}73$ kg/mm².

Fig. 1 *b*. — L'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de température en fonction de l'aimantation pour un fil de nickel pur.

$\times$ $X(T_a T_b) = J(\underline{T_a} T_b) - J(\underline{T_a T_b})$;

$\bullet$ $X(T_b T_a) = J(\underline{T_b} T_a) - J(\underline{T_b T_a})$

dans le cas où $T_a = 16{,}2$°C, $T_b = 65{,}1$°C.

pour l'effet de l'augmentation d'aimantation produite par le changement de température et les formules

$$Y_{te}(T_a T_b) = k_{yc} J(\underline{T_b}) T^n, \quad (5)$$

$$Y_{td}(T_b T_a) = k_{pd} J(\underline{T_a}) T^n \quad (6)$$

pour l'effet de l'élévation de la courbe de première aimantation due à la variation de température. Nous avons montré sur la figure 1 *b* les valeurs $X(T_a\ T_b)$ et $X(T_b\ T_a)$ en fonction de l'aimantation dans le cas où $T_a = 16,2^\circ C$, $T_b = 65,1^\circ C$ pour le même échantillon de nickel que celui utilisé dans la figure 1 *a*.

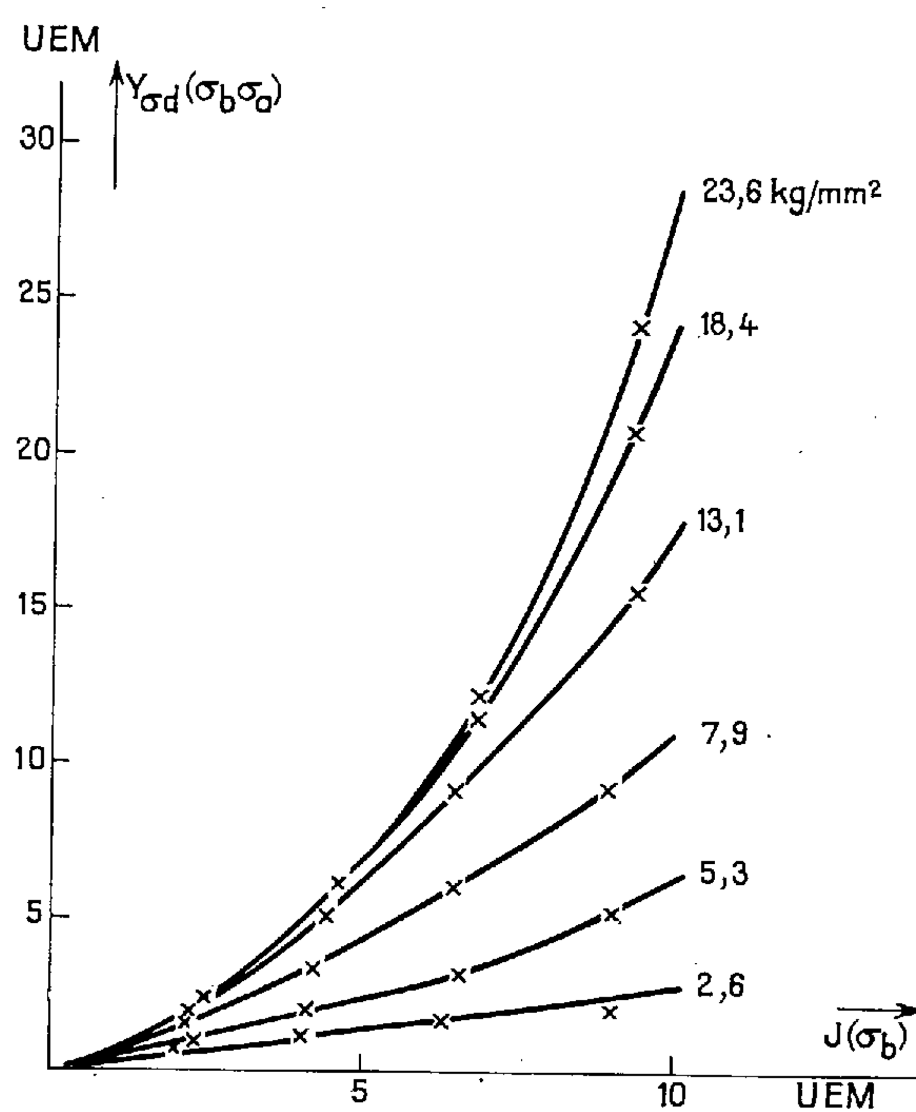


Fig. 2. — L'effet de l'élévation de la courbe de première aimantation due à la diminution de tension en fonction de l'aimantation pour un fil de permalloy à 94,3 % de nickel, en variant l'amplitude de changement de tension.

$$Y_{\sigma d}(\sigma_b \sigma_a) = J(\underline{\sigma_b \sigma_a}) - J(\underline{\sigma_a}),$$

$\sigma_a = 0$, les valeurs de σ_b sont indiquées pour chaque courbe.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 70 et 271.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 662 et 860.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Un microscope électronique à miroir.* Note (*) de MM. **Gérard Bacquet** et **André Santouil**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs décrivent un microscope électronique à miroir comportant une chambre photographique incorporée; la focalisation est obtenue par une optique magnétique. Présentation des résultats concernant, en particulier, la mise en évidence des différences de potentiel de contact.

Les travaux d'Hottenroth sur les miroirs électroniques (1) ont servi de base à une technique nouvelle d'observation des surfaces, la microscopie électronique à miroir.

Dans un microscope électronique à miroir, celui-ci, tout en servant d'élément réfléchissant, constitue le spécimen à étudier. Il n'est généralement pas atteint par les électrons car il est porté à un potentiel négatif inférieur à celui de la cathode du canon à électrons. On peut, en agissant sur la différence de potentiel entre l'échantillon et la cathode du canon, faire varier d'une manière continue la distance entre la surface équipotentielle réfléchissant les électrons et celle du spécimen. Si la surface de l'objet étudié présente, soit des inhomogénéités électriques, soit des irrégularités superficielles qui agissent sur la forme et la situation des surfaces équipotentielles, les trajectoires des électrons incidents sont déviées, et la distribution de densité spatiale du faisceau réfléchi, modifiée. Ce dernier transportera donc des informations concernant les perturbations rencontrées par les électrons tout près de l'objet. Elles peuvent, sur un écran fluorescent, constituer une image agrandie de la répartition des irrégularités agissantes du spécimen.

Le microscope à miroir que nous avons réalisé (*fig.* 1) présente la symétrie axiale. Les électrons issus du canon sont focalisés par un condenseur magnétique, traversent la chambre photographique et l'objectif magnétique au-dessus duquel se trouve l'anode. Pour les électrons réfléchis, elle se comporte comme une lentille divergente (2), formant avec la lentille convergente placée après elle un système composite qui donne l'image apparaissant sur l'écran fluorescent.

A noter que les appareils précédemment réalisés [(3), (4), (5), (6)] ne possédaient pas de chambre photographique incorporée.

Dans les photographies que nous présentons, la tache noire du centre correspond au trou percé dans le film pour le passage du faisceau incident.

La figure 2 représente la microgéométrie superficielle d'un disque de permalloy poli électrolytiquement. Les taches noires à bords clairs visibles sur cette image apparaissent quand on laisse les échantillons pendant quelque temps dans le microscope. Elles correspondent probablement à des

films fins de carbone qui se forment dans les appareils utilisant des pompes à huile et de la graisse à vide (7).

Pour étudier l'influence des différences de potentiel superficielles sur le contraste de l'image, nous avons observé une série d'objets réalisés en

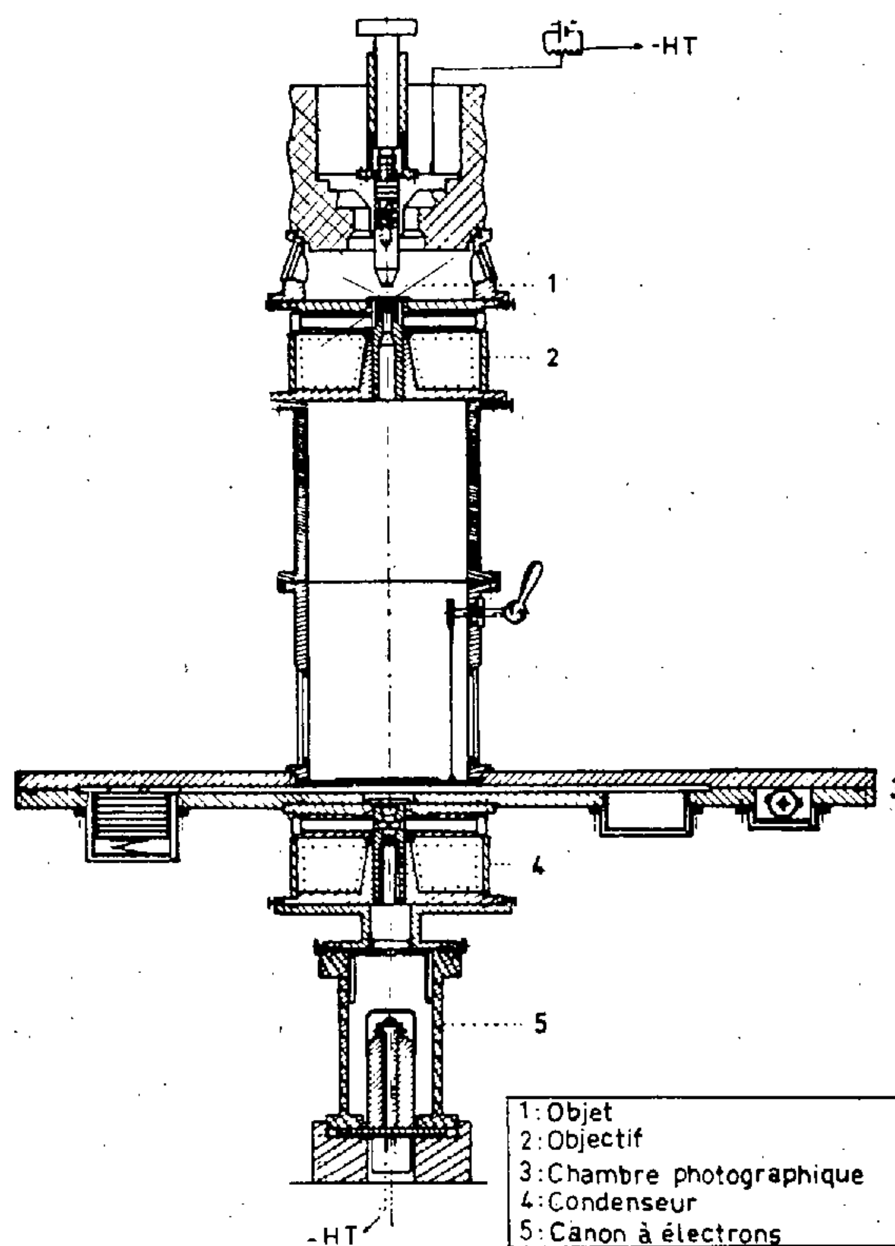


Fig. 1.

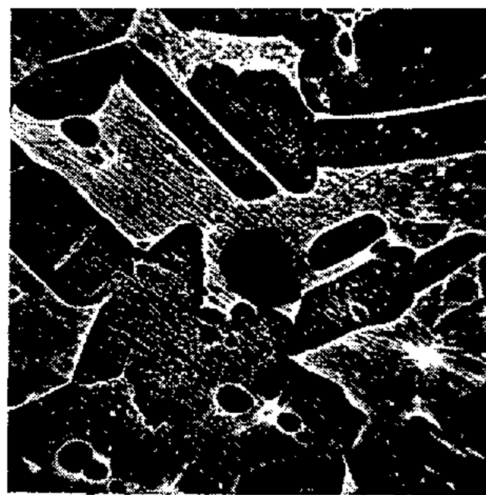


Fig. 2.

évaporant un métal sur un disque conducteur poli mécaniquement, à travers une grille dont le pas est de 50 μ. Les épaisseurs évaporées étant faibles ($\sim$50 Å), l'aspect de l'image n'est pas dû au relief (on n'observe rien quand on évapore par exemple du cuivre sur du cuivre), mais aux

différences de potentiel, qui résultent non seulement des différences de potentiel de contact effectives, mais aussi des différences de conductibilité superficielle, car il arrive sur la surface quelques électrons provenant de la « queue » de la distribution d'énergie, ainsi que quelques ions.

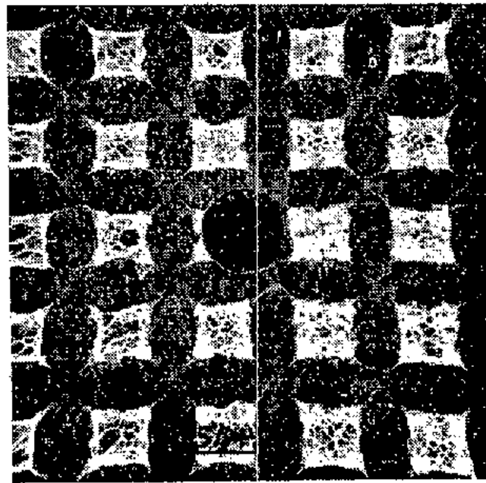


Fig. 3.

Les effets les plus marqués sont obtenus avec une évaporation d'aluminium. Sur la figure 3, le support est un disque de cuivre, mais l'image observée avec d'autres supports (fer, laiton, etc.) a toujours le même aspect. On voit nettement sur la photographie que les différences de potentiel de contact peuvent avoir une forte influence sur le contraste de l'image.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) G. Hottenroth, *Z. Phys.*, 103, 1936, p. 460.
(2) R. Simon, *Thèse*, Toulouse, 1959.
(3) L. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1228.
(4) G. Bartz, W. Weissenberg et D. Wiskott, *Radex-Rundschau*, 1956, p. 163.
(5) G. V. Spivak, I. N. Prilezhaeva et V. K. Azovcev, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 105, n° 5, 1955, p. 965.
(6) E. Igras, *Bull. Acad. Polon. Sc. Math. Astr. Phys.*, IX-5, 1961, p. 403.
(7) R. W. Christy, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1680.

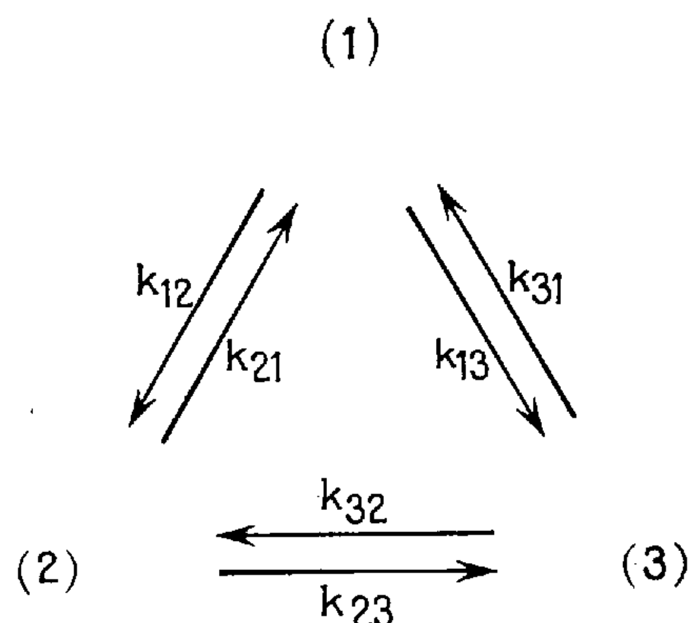
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vérification des relations d'Onsager par les réactions chimiques.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Donald G. Miller** [1], présentée par M. Paul Pascal.

Les relations d'Onsager sont vérifiées par des données cinétiques récemment publiées. On montre comment d'autres systèmes chimiques équilibrés pourraient conduire à des vérifications supplémentaires.

A notre connaissance, il n'y a pas eu jusqu'ici de vérification directe des relations d'Onsager pour les réactions chimiques. Une telle vérification peut se faire en s'assurant qu'à l'approche de l'équilibre, les concentrations n'oscillent pas avec le temps, ou, mieux, en déterminant effectivement l'ensemble des constantes cinétiques.

Nous avons remarqué que les données cinétiques récemment obtenues par Haag et Pines [2] pour les réactions d'isomérisation catalytique entre les trois butènes normaux vérifient les relations d'Onsager.

Il a déjà été noté [3] que pour un système à trois constituants :



les relations d'Onsager, les relations d'équilibres partiels (I) (detailed balance) et la relation de Wegschieder (II) sont équivalentes, de sorte que la vérification de l'une quelconque de ces relations est une vérification des autres,

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_{12}c_{1e} = k_{21}c_{2e}, \qquad k_{23}c_{2e} = k_{32}c_{3e}, \qquad k_{31}c_{3e} = k_{13}c_{1e} \\ \qquad (c_{ie} = \text{concentrations à l'équilibre}); \end{array} \right.$$

$$\text{(II)} \qquad k_{12}k_{23}k_{31} = k_{13}k_{32}k_{21}.$$

On doit pour cela supposer que le mélange est proche de l'équilibre, de sorte que les vitesses sont proportionnelles aux « forces thermodynamiques », les concentrations peuvent être développées en série en fonction des différences de potentiels chimiques $\mu - \mu_{éq}$, et le coefficient d'activité de chaque constituant est le même qu'à l'équilibre (condition

toujours réalisée si les solutions sont idéales). Avec ces mêmes hypothèses, on peut montrer que les équivalences précédentes restent valables pour des réactions catalytiques.

Bien qu'ils aient utilisé, pour calculer certaines constantes de vitesse, la condition de Wegschieder (II) ou les relations (I), Haag et Pines ont mesuré expérimentalement les rapports k_{12}/k_{13}, k_{23}/k_{21} et k_{32}/k_{32}, ce qui suffit pour vérifier la relation (II). Pour les catalyseurs Al_2O_3 et Na-Al_2O_3, ils obtiennent :

	Al_2O_3.	Na—Al_2O_3.		Al_2O_3.	Na—Al_2O_3.
$\frac{k_{12}}{k_{13}}$..........	2,4	4,0	$\frac{k_{32}}{k_{31}}$..........	2,5	3,6
$\frac{k_{23}}{k_{21}}$..........	1,0	$\frac{1}{1,3}$	$\frac{k_{12}k_{23}k_{31}}{k_{13}k_{32}k_{21}}$....	0,96	0,85

La vérification de la condition de Wegschieder, et donc des relations d'Onsager, est excellente dans le premier cas, mais moins satisfaisante avec le catalyseur Na-Al_2O_3. Cela peut provenir d'imprécisions normales dans les analyses et les extrapolations, et nous pensons que ces résultats constituent, dans la limite des erreurs expérimentales assez larges, la première vérification des relations d'Onsager en cinétique chimique.

Les réactions d'isomérisation triangulaires sont bien adaptées à la vérification des relations d'Onsager, sauf difficultés expérimentales d'analyse et de purification, et pourvu qu'aucune des constantes de vitesse ne soit nulle. Parmi les réactions des hydrocarbures, satisfont à cette condition, par exemple, l'isomérisation de position et cis-trans des oléfines, réaction analogue à celle de Haag et Pines, l'épimérisation des cyclanes polysubstitués, l'isomérisation d'aromatiques bisubstitués, etc. Des réactions de ce dernier type ont été étudiées récemment ([4]), mais les résultats publiés ne permettent pas de calculer les rapports de constantes de vitesses nécessaires.

On peut également considérer des équilibres tétraédriques, entre quatre constituants. Dans un tel système, certaines des six réactions possibles peuvent ne pas se faire; il suffit qu'il en reste quatre pour qu'on trouve au moins un chemin réactionnel fermé, et donc une relation de Wegschieder non triviale.

Dans ce cas, on peut facilement montrer, de même, que les relations d'Onsager, les relations d'équilibres partiels et les relations de Wegschieder se déduisent les unes des autres. En prenant alors toutes les réactions possibles, on trouve sept relations de Wegschieder :

(a) $k_{12}k_{23}k_{31} = k_{13}k_{32}k_{21}$; (e) $k_{12}k_{23}k_{34}k_{41} = k_{14}k_{43}k_{32}k_{21}$;
(b) $k_{12}k_{24}k_{41} = k_{14}k_{42}k_{21}$; (f) $k_{12}k_{24}k_{43}k_{31} = k_{13}k_{34}k_{42}k_{21}$;
(c) $k_{13}k_{34}k_{41} = k_{14}k_{43}k_{31}$; (g) $k_{13}k_{32}k_{24}k_{41} = k_{14}k_{42}k_{23}k_{31}$.
(d) $k_{23}k_{34}k_{42} = k_{24}k_{43}k_{32}$;

Pour les vérifications expérimentales, il n'est pas nécessaire de déterminer les constantes de vitesses elles-mêmes, mais seulement la valeur de trois ou quatre rapports du type k_{il}/k_{im}.

Si certaines constantes de vitesse sont nulles, on se trouvera ramené, en permutant au besoin les indices, à l'un ou l'autre des quatre cas suivants :

1° 6 réactions ; 7 chemins réactionnels fermés ; 3 conditions de Wegschieder indépendantes, parmi les sept ci-dessus.

2° 5 réactions ; 3 chemins réactionnels fermés ; 2 conditions de Wegschieder indépendantes [ici, deux quelconques des trois relations (*c*), (*d*) ou (*g*)].

3° 4 réactions ; 1 chemin réactionnel fermé ; 1 seule condition de Wegschieder, ici (*g*).

4° 4 réactions ; 1 chemin réactionnel fermé ; 1 seule condition de Wegschieder, ici (*d*).

Les équilibres entre cinq constituants, ou davantage, peuvent évidemment s'étudier de la même façon. Ces remarques élargissant considérablement le choix des systèmes réactionnels utilisables, nous espérons qu'elles susciteront de nouveaux travaux destinés à vérifier expérimentalement les relations de Wegschieder, et par suite les relations d'Onsager.

(*) Séance du 6 août 1962.

(1) Ce travail a été effectué en partie sous les auspices de la Commission de l'énergie atomique des U. S. A., et du Programme Fulbright pour la France.

(2) W. O. HAAG et H. PINES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 387 et 2488.

(3) T. A. BAK, *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sciences*, 45, 1959, p. 116.

(4) R. H. ALLEN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 42 et 5289; 82, 1960, p. 4853 et 4856.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille*
et *Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence directe de l'enrichissement en impuretés de l'interface d'oxydation d'un fer pur industriel.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cas du fer très pur, l'observation au microscope électronique révèle la présence à l'interface de défauts de structure. La teneur en impuretés influence uniquement la mobilité de ces défauts ([1]). Nous montrons ici que, dans le cas d'un fer pur industriel, l'enrichissement superficiel en impuretés devient visible directement sous la forme de précipités. Les lacunes créées à l'interface participent à cette précipitation et ne peuvent diffuser vers les dislocations. Par ailleurs les dislocations ne forment jamais de sous-joints et leur nombre est plus faible que dans le cas des fers plus purs.

Des feuilles minces de fer Armco de 8/100 de millimètre d'épaisseur sont oxydées à 850°C dans un mélange H_2-H_2O. Le métal mis à nu par dissolution de l'oxyde est aminci par une face, l'autre étant protégée par un vernis. Les difficultés croissantes de l'amincissement nous ont imposé une durée maximale d'oxydation de 2 h.

Dès le début de l'oxydation, le métal de l'interface présente une structure en cellules de quelques milliers d'angströms de côté. Nous n'avons pas encore pu déterminer s'il s'agit d'un changement de structure ou d'une attaque superficielle. Nous avons alors éliminé cette couche, avant l'observation, par polissage électrolytique. Dans ces conditions nous avons constaté que le métal contient un grand nombre de taches sombres de 50 à 800 Å de diamètre (*fig.* 1). En général, il est possible de résoudre en boucles les plus petites de ces taches, alors que les plus grandes présentent une forme elliptique. Il s'agit là d'un phénomène de contraste non superficiel car la densité de ces défauts s'effondre près des trous de l'échantillon. D'autres effets de contraste analogues à ceux décrits dans la littérature ([2]) confirment que les taches elliptiques sont des amas d'atomes étrangers en cohérence avec la matrice (*fig.* 2). Ces précipités se présentent sous forme de disques plus ou moins inclinés selon le plan d'habitat cristallographique. La présence de taches annulaires à bords de plus en plus épais suggère qu'on passe d'une façon continue de boucles de dislocations à des amas cohérents.

Si l'on augmente la durée de l'oxydation, les amas observés augmentent de taille, puis il y a rupture de la cohérence et une nouvelle phase apparaît (*fig.* 3). Jusqu'à ce moment peu ou pas de dislocations sont observables. Lorsqu'on s'éloigne de l'interface par polissage électrolytique la densité et le diamètre des précipités tombent très vite; en revanche il est alors possible d'observer la présence de dislocations. Contrairement au cas des fers très purs, aucune polygonisation n'est visible (*fig.* 4).

Ainsi la couche superficielle s'enrichit en impuretés insolubles dans l'oxyde jusqu'à ce que la limite de solubilité soit atteinte. Nos observations suggèrent que la ségrégation s'effectue sur les boucles de dislo-

cations, ce qui conduit à des amas annulaires cohérents. Par croissance radiale ces anneaux se transforment en disques, jusqu'à ce qu'une nouvelle phase apparaisse. Ce phénomène est analogue à celui observé dans une solution solide fer-molybdène ([3]). Quant aux lacunes responsables de la formation des boucles initiales, elles ne peuvent être créées par un mécanisme faisant intervenir les dislocations. Ces dernières sont en effet

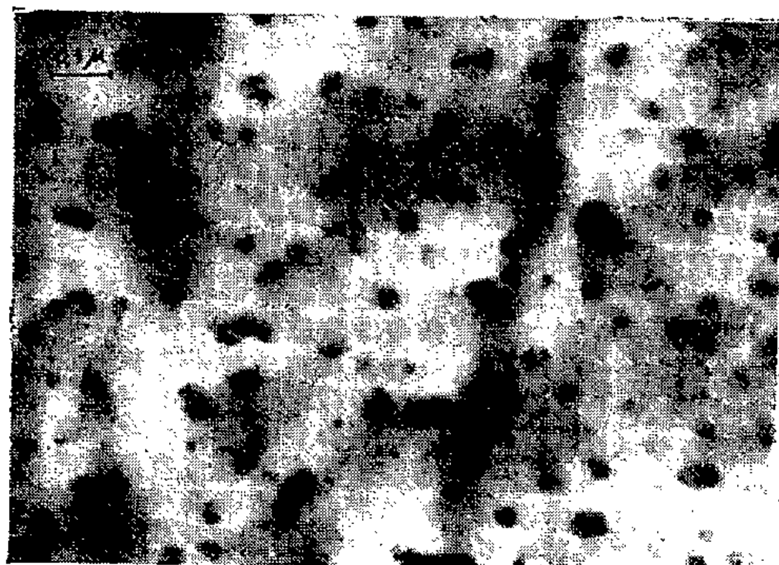
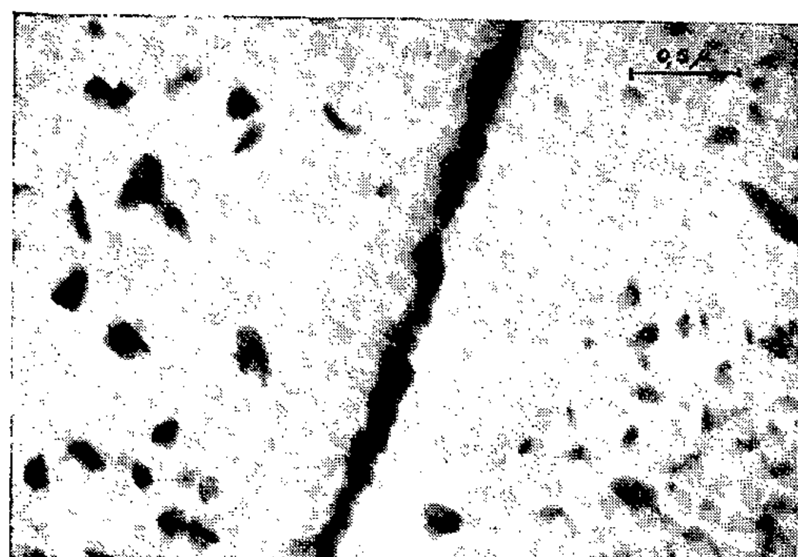




Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — 20 mn d'oxydation, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 2{,}2$.
Distance de l'interface, 1 μ. Boucles et amas cohérents. Aucune dislocation n'est visible.
La densité des défauts est ici de l'ordre de 10^{15} par centimètre cube.
Fig. 2. — Précipitation d'amas cohérents dans deux plans cristallins différents.



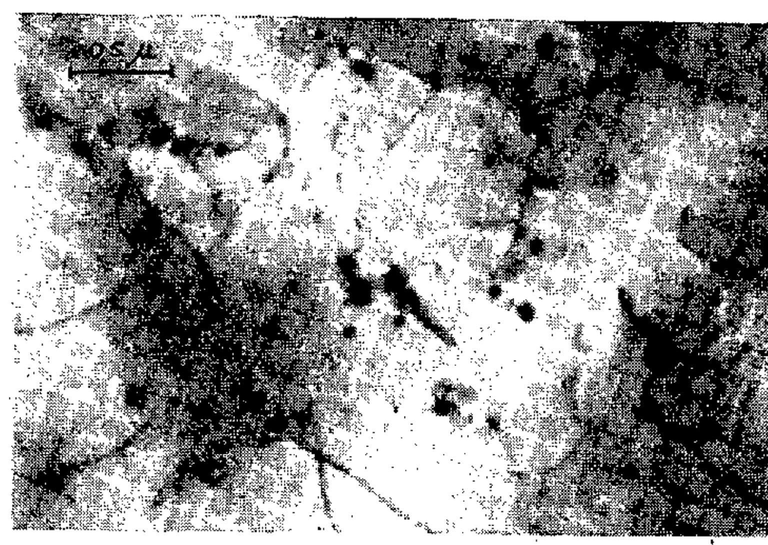


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — 2 h d'oxydation.
Apparition d'une nouvelle phase dans la matrice et dans les joints de grains.
Fig. 4. — Distance de l'interface, environ 10 μ.
Interactions de dislocations et de précipités.

absentes des zones à haute densité de défauts annulaires. Nous pensons que nous mettons effectivement en évidence la formation de lacunes à l'interface par diffusion des atomes de fer vers la couche d'oxyde. Contrairement au cas des fers plus purs ([1]), les dislocations présentent une forme relativement simple. Ceci montre que les lacunes sont mobilisées en grande partie par les impuretés et qu'elles ne sont pas absorbées

par les défauts linéaires. La diminution de la densité des dislocations correspond à l'observation déjà faite par rayons X d'une désorientation des plans cristallins d'autant plus faible que le métal est plus impur [4]. Nous pensons que cela traduit un durcissement superficiel important sous l'effet du champ de contraintes des boucles et des amas cohérents. C'est à notre avis ce durcissement et le blocage des lacunes à l'interface même qui sont responsables de la mauvaise adhérence de l'oxyde sur les fers impurs. Les contraintes interfaciales ne peuvent se relâcher par la déformation du métal et la liaison métal-oxyde est affaiblie par la présence des lacunes. Par ailleurs ce blocage des lacunes par les impuretés doit provoquer un appauvrissement relatif en fer à l'interface donc une baisse de la vitesse d'oxydation. Ce phénomène a souvent été signalé [5].

En conclusion, dans le cas des métaux très purs la couche superficielle contient surtout des défauts de structure. Ici la perturbation est d'origine chimique. La ségrégation des impuretés provoque la mobilisation des lacunes créées à l'interface et l'inhibition par durcissement des sources de dislocations.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

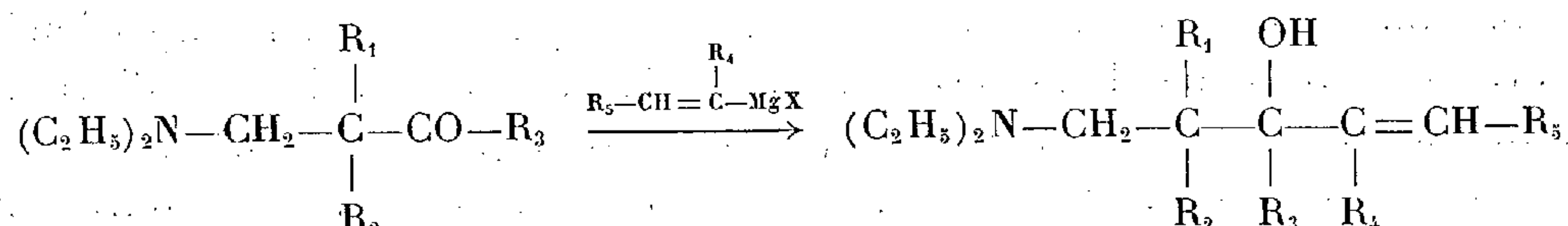
(1) J. Maldy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1991.
(2) R. B. Nicholson et J. Nutting, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 531.
(3) E. Hornbogen, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 135.
(4) J. Maldy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 272.
(5) R. Collongues et R. Sifferlen, Communication présentée à la Société française de Métallurgie, octobre 1953.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acides dilués sur des β-aminoalcools éthyléniques.* Note de M. **Hervé Bouget**, présentée par M. Marcel Delépine.

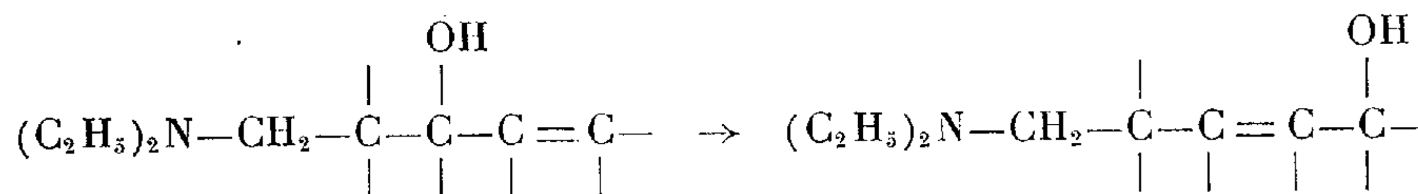
La déshydratation des β-aminoalcools éthyléniques a conduit à des amines diéniques. Il est montré qu'il est plus facile de déshydrater les alcools à groupement propényle et de transposer ceux à substituant vinyle. Les alcools présentant le groupement $—C(CH_3)=CH_2$ se déshydratent peu, mais en fait se transforment en produits isomères saturés dont la structure n'a pas encore été établie.

Les aminoalcools étudiés ont été préparés suivant Normant et Crisan [1] par action de magnésiens vinyliques sur des aminoaldéhydes ou cétones obtenus par la réaction de Mannich. Tous les produits connus ont été utilisés, ainsi que quelques nouveaux dont les constantes sont les suivantes.

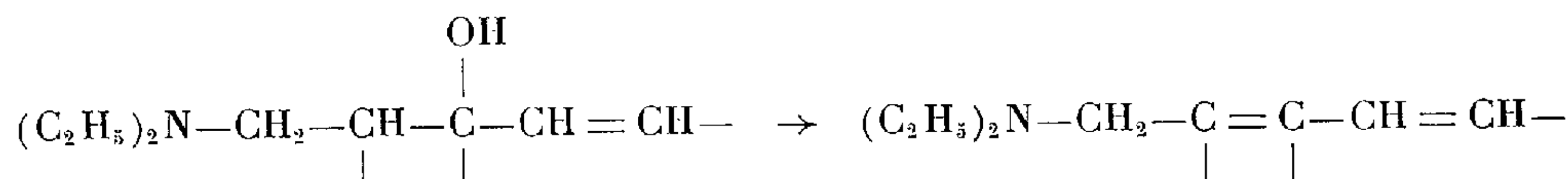


R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	R_5.	Éb.	n_D^t.	d^t.	Rdt (%).
H	C_2H_5	H	CH_3	H	$123/_{16}$	$1,4554/_{23}$	$0,875/_{23}$	83
H	H	CH_3	CH_3	H	$102/_{18}$	$1,4539/_{19}$	$0,876/_{19}$	43
H	CH_3	CH_3	CH_3	H	$112/_{14}$	$1,4590/_{19}$	$0,884/_{19}$	58
CH_3	CH_3	H	H	H	$105/_{13}$	$1,4564/_{22}$	$0,878/_{22}$	88
CH_3	CH_3	H	H	CH_3	$124/_{19}$	$1,4602/_{16,5}$	$0,884/_{16,5}$	85
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	$118,5/_{15}$	$1,4614/_{20}$	$0,887/_{20}$	75

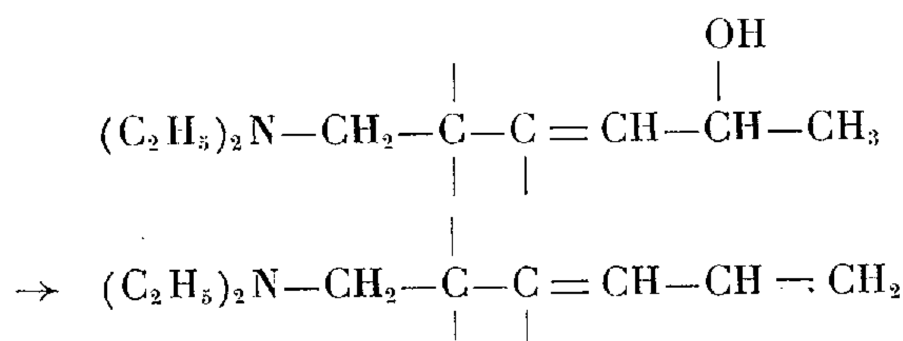
L'étude a eu pour objet de réaliser la transposition allylique.



Dans ce but, on a utilisé des acides minéraux en solution aqueuse diluée et l'on a déterminé les conditions optimales de température et de concentration de l'acide, car un milieu acide trop concentré conduit à une grande polymérisation et une température trop élevée à la déshydratation, surtout si l'alcool de départ est un alcool tertiaire.



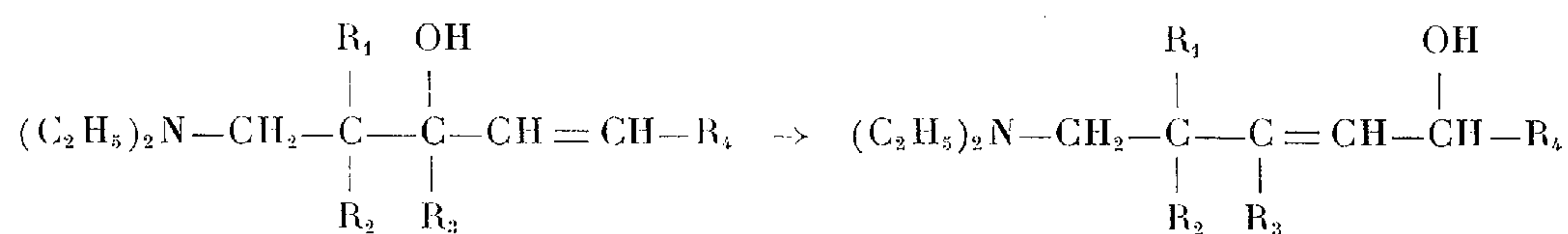
Si l'alcool transposé peut lui-même se déshydrater suivant



on obtient en général un mélange des deux isomères diéniques, mais l'un des deux domine toujours et comme les températures d'ébullition sont différentes de 10 degrés environ, il est possible d'isoler celui qui est prépondérant.

Dans ces réactions ce ne sont pas uniquement les ions H^+ qui agissent. En effet, les acides phosphoriques et sulfuriques à des concentrations de 5 à 15 % et utilisés en excès pour salifier la fonction amine, n'ont pas donné de résultat intéressant à température moyenne et ont seulement permis de mettre en évidence la déshydratation après ébullition à reflux. L'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions s'est révélé plus actif et a conduit après ébullition à reflux, à une déshydratation avec un rendement de 50 à 60 % dans le cas d'alcools tertiaires ou secondaires dérivés du bromure de propényle-1 magnésium, ainsi que dans le cas d'alcools tertiaires dérivés du bromure de vinyle magnésium (les alcools secondaires de cette série se déshydratent très peu).

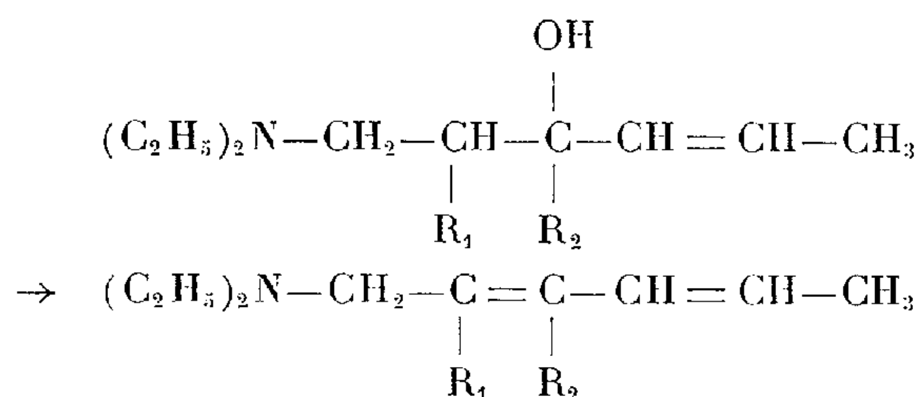
L'acide chlorhydrique est aussi favorable à la transposition allylique, mais les difficultés de fractionnement, dues à l'entraînement mutuel des deux alcools isomères lors de la distillation, obligent à ne réaliser que des transformations amenant un changement de classe de l'alcool. La transformation d'alcools tertiaires en alcools secondaires ou primaires se fait à température moyenne pour éviter la déshydratation. Celle d'alcools secondaires en alcools primaires peut se faire à l'ébullition. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant, où t désigne la température de l'essai.



R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	t.	$É_p$.	n_D^t.	d^t.	Rdt (%).
H	CH_3	CH_3	CH_3	20°	$123/_{14}$	$1,4604/_{20}$	$0,880/_{20}$	65
H	CH_3	CH_3	H	60°	$105/_{0,8}$	$1,4660/_{23,5}$	$0,893/_{23,5}$	36
H	C_2H_5	H	H	Ébull.	$123/_{11}$	$1,4646/_{19}$	$0,884/_{19}$	57
CH_3	CH_3	H	H	Ébull.	$118/_{12}$	$1,4631/_{21}$	$0,881/_{21}$	65

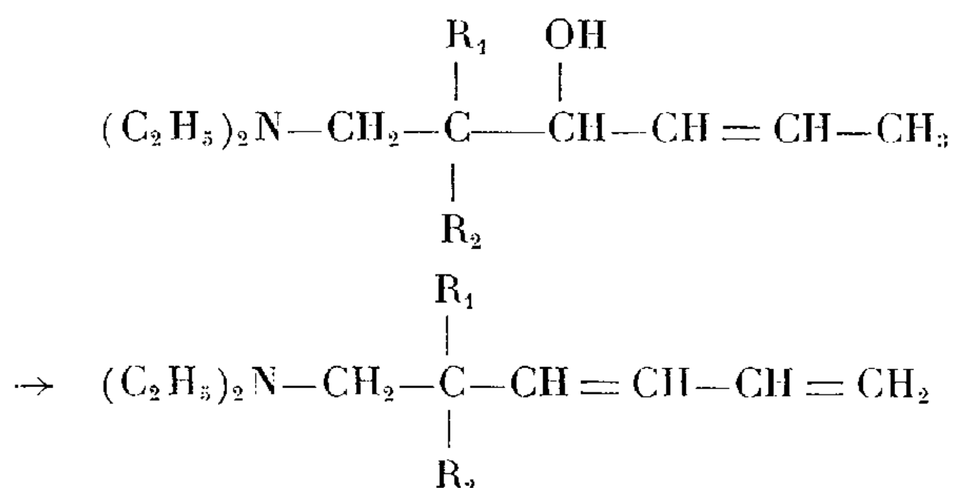
Les amines diéniques obtenues par déshydratation, directement ou après transposition sont groupées dans les trois tableaux suivants. Les deux résultats marqués d'un astérisque ont été obtenus par action de l'acide chlorhydrique et les autres par celle de l'acide paratoluène sulfonique, en solution benzénique, à l'ébullition qui fournit de meilleurs rendements. Les longueurs d'onde des maximums d'absorption ultraviolette sont indiquées.

Déshydratation sans transposition.



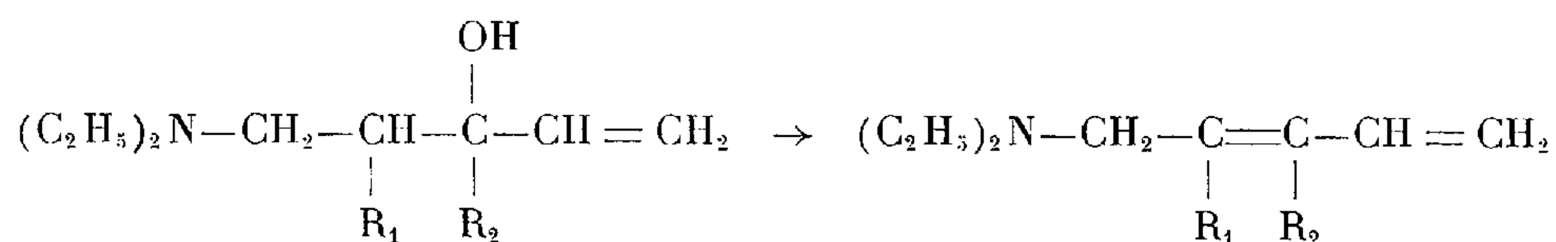
R_1.	R_2.	$É_p$.	n_D^t.	d^t.	λ_m (mμ).	Rdt (%).
H	CH_3	89/13	1,4771/20	0,822/20	230	80
CH_3	CH_3	100/14	1,4782/22	0,829/22	234	80
C_2H_5	H	98/13	1,4748/22	0,820/22	236	63 (*)

Déshydratation après transposition.



R_1.	R_2.	$É_p$.	n_D^t.	d^t.	λ_m (mμ).	Rdt (%).
CH_3	CH_3	91/19	1,4650/19	0,807/19	223	80
H	C_2H_5	90/13	1,4661/20	0,805/20	224	85

Déshydratation d'alcools dérivés du bromure de vinyle magnésium.



R_1.	R_2.	$É_p$.	n_D^t.	d^t.	λ_m (mμ).	Rdt (%).
H	CH_3	71/12	1,4701/19	0,822/19	227	41 (*)
CH_3	CH_3	73/13	1,4599/21,5	0,810/21,5	223	54

Il ressort de ces résultats, que les diènes amines à groupement vinyle présentent des indices, des densités et des λ_m inférieurs à celles à groupement propényle.

(1) H. Normant et C. Crisan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1946.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Médecine et Pharmacie, 16, boulevard Laënnec, Rennes.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de séléniures de titane et de vanadium et de tellurure de titane.* Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

Les structures de Ti_3Se_4, Ti_3Te_4 et V_3Se_4 dérivent du type NiAs. Elles sont monocliniques, isotypes de Cr_3Se_4 et constituent de nouveaux exemples de structures lacunaires ordonnées.

On prépare les composés Ti_3Se_4, Ti_3Te_4 et V_3Se_4, comme pour les séléniures [1] et tellurures [2] de chrome, par chauffage à 1100°C des éléments dans des tubes de silice vidés d'air et scellés. On limite l'attaque des ampoules par Ti et V en utilisant de la silice transparente. L'étude aux rayons X est effectuée par la technique de transmission à l'aide d'une chambre à monochromateur et avec la radiation K_α du chrome. Dans le cas des produits contenant Ti, un filtre d'Al posé sur le film diminue le fond de fluorescence.

La structure des trois composés dérive du type NiAs par de légères déformations et par l'apparition d'une surstructure liée à l'ordre des lacunes. Les composés sont isotypes de Cr_3Se_4 [1]. Les lacunes occupent les sommets et le centre d'une maille monoclinique que nous avons décrite [1] dans le groupe d'espace $I\,2/m - (C_{2h}^3)$. Les paramètres sont résumés dans le tableau I que nous avons complété par ceux de V_3Te_4 [3]. Le tableau II identifie la suite des raies Debye-Scherrer observées dans V_3Se_4.

Tableau I.

Paramètres des mailles monocliniques centrées de M_3X_4 ($M = V$, Ti; $X = Se$, Te).
Groupe $I\,2/m - (C_{2h}^3)$.

Composé.	*a*.	*b*.	*c* (Å).	β.
Ti_3Se_4 [(4), (5)].....	6,40	3,57	12,04	90° 42′
Ti_3Te_4 (4)..........	6,82	3,85	12,66	90 28
V_3Se_4 (6)...........	6,17	3,44	11,86	91 34
V_3Te_4 (3)...........	$6,73_6$	$3,75_4$	$12,52_1$	91 26

Le tableau III résume les paramètres des composés M_3Se_4 où M est un des éléments de transition Ti, V, Cr, [Mn [7]], Fe, Co, Ni, énumérés dans l'ordre croissant du nombre atomique Z. On constate une variation très irrégulière des volumes de la maille avec Z, ceux-ci décroissant dans la suite Ti, Cr, V, Fe, Ni, Co. On est d'abord tenté d'attribuer les anomalies de volume à des distributions différentes des cations bi- et trivalents sur les deux sites cristallographiques disponibles [1] (comme c'est le cas dans les spinelles normaux et inverses). Mais la comparaison des volumes de la série M_3Se_4 avec ceux de la série hexagonale $M^{II}Se$, selon les paramètres relevés dans la littérature, montre une corrélation assez surprenante [11] si l'on excepte Ti [12]. En effet, les volumes V ($M^{II}Se$) décroissent dans la suite (Mn), Cr, V, Ti, Fe, Ni, Co, les valeurs numériques correspondantes étant en $Å^3$ (98,78); 70,15; 69,02; 68,23; 67,74; 62,18; 60, 47.

TABLEAU II.

Diagramme de V_3Se_4.

Groupe d'espace I $2/m$ — (C^3_{2h}). $\lambda(CrK_\alpha) = 2,2909$ Å.

La forme quadratique est

$$10^4 \sin^2\theta = 345\,h^2 + 1106\,k^2 + 93,4\,l^2 + 9,8\,hl.$$

	$10^4 \sin^2\theta$				$10^4 \sin^2\theta$		
I_{obs}.	obs.	calc.	*hkl.*	I_{obs}.	obs.	calc.	*hkl.*
f..........	0374	0374	002	f..........	2597	2599	211
tf..........	0428	0429	$10\bar{1}$	f + (L).....	2732	2729	105
f —........	0449	0448	101	m — (L)....	2793	2796	$20\bar{4}$
f +........	1199	1199	011	m..........	2902	2906	$11\bar{4}$
f..........	1380	1380	200	f..........	2950	2953	204
m..........	1451	1451	110	m..........	2982	2985	114
m..........	1495	1494	004	f +........	3223	3228	301
F..........	1712	1714	$20\bar{2}$	f..........	3266	3268	$21\bar{3}$
m..........	1791	1793	202	f..........	3382	3385	213
F..........	1806	1805	$11\bar{2}$	f —........	3435	3441	015
m..........	1844	1844	112	f —........	3849	3857	$30\bar{3}$
f +........	1944	1947	013	tf —........	4036	4034	303
tf..........	2554	2560	$21\bar{1}$	f +........	4213	4211	310

Notations : F, forte; m, moyenne; f, faible; t, très; L, large.

TABLEAU III.

Paramètres et volumes de M_3Se_4 (M = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni).

M.	*a.*	*b.*	*c* (Å).	β.	V (Å³).
Ti..................	6,40	3,57	12,04	90° 42	275,1
V..................	6,17	3,44	11,86	91 34	251,6
Cr (¹)..............	6,32	3,62	11,72	91 28	268,0
Fe (⁸)..............	6,17	3,54	11,17	92 00	243,8
Co (⁹)..............	6,14	3,57	10,43	91 43	228,5
Ni (¹⁰)..............	$6,19_7$	$3,63_5$	$10,46_4$	90 47	235,6

Les anomalies de volumes sont donc dues plus probablement à un effet de valence (champ cristallin, covalence) qu'à une redistribution des cations.

Nous espérons que l'étude en cours des composés substitués isotypes A_2BSe_4 apportera des renseignements nouveaux.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) M. CHEVRETON et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.

(2) M. CHEVRETON, E. F. BERTAUT et F. JELLINEK (sous presse).

(3) F. GRØNVOLD, O. HAGBERG et H. HARALDSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.

(4) Les mailles sont, à la déformation monoclinique près, des multiples de celles indiquées par P. EHRLICH, *Z. anorg. Chem.*, 260, 1949, p. 1.

(5) En bon accord avec la maille donnée pour $TiSe_{1,3}$ dans une étude récente par F. GRØNVOLD et F. J. LANGMYHR, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1949.

(6) V_3Se_4 appartient à la phase β, indiquée par E. HOSCHEK et W. KLEMM, *Z. anorg. Chem.*, 242, 1939, p. 49.

(7) Mn_3Se_4 n'a pas encore été signalé.

(8) A. OKAZAKI et K. HIRAKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.

(9) F. BØHM, F. GRØNVOLD, H. HARALDSEN et H. PRYDZ, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1510.

(10) F. GRØNVOLD et E. JACOBSEN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1440.

(11) En réalité, l'irrégularité de variation de volume $V(M_3Se_4)$ est plus accentuée que celle de $V(M^{II}Se)$, car la différence $\Delta = V(M_3Se_4) - V(M^{II}Se)$ présente encore les mêmes irrégularités que $V(M_3Se_4)$ en fonction de Z. En première approximation Δ représente $V(M_2Se_3)$. Malheureusement les composés M_2Se_3 ne sont pas tous connus ou n'existent pas tous (comme Co_2Se_3) pour permettre une confrontation.

(12) On doit admettre que dans les séléniures $r(V^{II}) > r(Ti^{II})$ tandis que $r(V^{III}) < r(Ti^{III})$ (r = rayon).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble*
et *Centre de 3e Cycle de Génie chimique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la fixation des hormones thyroïdiennes et de leurs dérivés acétiques par les leucocytes de Cheval* in vitro. Note (*) de MM. **Jean Roche**, **Milton W. Hamolsky**, **Raymond Michel** et Mlle **Helga Lotz**, transmise par M. Robert Courrier.

Les hormones thyroïdiennes et, plus encore, leurs dérivés acétiques ($3{,}2.10^{-9}$ M) se fixent aux leucocytes. Une partie de ces corps se combine en 5 mn à un constituant protéique des particules subcellulaires.

La fixation des hormones thyroïdiennes à des cellules isolées est susceptible de permettre l'étude de leur action métabolique *in vitro* sur un récepteur sensible à leur action, ce qui n'a pas été réalisé jusqu'ici sur des coupes de tissus, dont les hormones ne modifient pas le métabolisme. Des recherches n'ont été poursuivies dans ce domaine que sur des hématies anucléées ([1]), sur des cellules de l'adénocarcinome d'Erlich (tumeur d'ascite de la Souris) ([2]) et sur des bactéries ([3]). Nous nous sommes proposé d'en entreprendre sur des éléments cellulaires d'une activité métabolique beaucoup plus élevée, les leucocytes du sang de Cheval.

Des leucocytes ont été séparés du sang de Cheval hépariné, par une technique dérivée de celle de Maupin ([4]). Les préparations renfermaient de 2 à 4 hématies pour 100 cellules et toutes les expériences ont été poursuivies dans des récipients siliconés (rhodazil 24 RP), sur des suspensions de 3.10^7 leucocytes/ml dans une solution tampon de phosphates 0,2 M de pH 7,5, isotonique. Les produits hormonaux étudiés, la 3.5.3'-triiodo-L-thyronine (T_3), la L-thyroxine (T_4) et les acides 3.5.3'-triiodothyroacétique (TA_3) et 3.5.3'.5'-tétraiodothyroacétique (TA_4) ont été marqués par ^{131}I au laboratoire (position 3' pour T_3 et TA_3, 3', 5' pour T_4 et TA_4) et leur pureté a été contrôlée par chromatographie. Les mesures de radioactivité ont été opérées par un compteur à scintillation à cristal creux (NaI [Tl]).

Tableau I.

Pourcentage de T_3, TA_3, T_4 *et* TA_4 ($3{,}2.10^{-9}$ M) *fixés par des leucocytes de Cheval* (3.10^7 *par millilitre*) *à* 0° *ou à* 37°.

Température des essais.	% de produit fixé.			
	T_3.	TA_3.	T_4.	TA_4.
0°, 30 mn	19,0	35,0	14,5	52,5
37°, 5 mn	19,2	58,8	14,2	71,0

La pénétration de dérivés hormonaux a été étudiée à 0° et à 37°, sous agitation dans un bain-marie de Warburg (165 secousses/mn, amplitude 3,5 cm) et l'on a déterminé, à des temps successifs, la radioactivité fixée par les leucocytes, isolés par centrifugation (4 850 g, 5 mn) et lavés trois fois par la solution isotonique de phosphates à 0,2 M de pH 7,5.

Chaque essai a été réalisé en double et il ne sera fait état dans cette Note que de valeurs moyennes de cinq expériences. Celles obtenues, soit à 0°, 30 mn après agitation des produits hormonaux, soit à 37°, 5 mn après, ont été rassemblées dans le tableau I.

La fixation des dérivés iodés est importante dans tous les cas; elle est toujours plus intense pour chacun des acides iodothyroacétiques (TA_3, TA_4) que pour son précurseur (T_3, T_4). Elle a atteint environ 75 % en 5 mn à 37° dans certaines expériences poursuivies avec TA_3 comme avec TA_4 [5]. La cinétique de ce phénomène traduit la captation de la plus grande partie des produits hormonaux par les cellules au cours des cinq premières minutes suivie, dans le cas particulier de T_3 et T_4, d'une reprise à partir de 30 mn. Ces faits peuvent correspondre à un passage rapide de tous les corps étudiés à travers la paroi cellulaire et à une fixation beaucoup plus rapide de TA_3 et TA_4 que de T_3 et T_4 dans les particules subcellullaires. Des essais systématiques réalisés à 0° et à 37° en présence de T_3, T_4 et TA_3 à diverses concentrations ($3,2 . 10^{-9}$ à $3,2 . 10^{-5}$ M) ont montré que le pourcentage de dérivé iodé fixé est pratiquement identique dans tous les cas. Pareil phénomène avait déjà été observé avec *Escherichia coli* et avec les cellules de l'adénocarcinome d'Ehrlich [3]. Il témoigne probablement du fait que la capacité de combinaison des leucocytes et des diverses cellules isolées étudiées pour ces corps est considérable.

On pouvait se demander dans quelle mesure ce phénomène correspond à une pénétration cellulaire des corps marqués, bien que ceux-ci ne soient pas extraits par trois lavages en milieu isotonique. Le fractionnement par centrifugation de l'homogénat des cellules ayant séjourné 5 mn en présence de T_3 ou de TA_3 $3,2 . 10^{-9}$ M à 37° a permis de répondre à cette question. Les pourcentages de T_3 et de TA_3 fixés par les diverses fractions cellulaires sont mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Pourcentage de T_3 *et* TA_3 *captés par les diverses fractions des leucocytes de Cheval après séjour de* 5 mn *à* 37° *dans un milieu renfermant ces produits à concentration* $3,2 . 10^{-9}$ M.

Produit étudié.	% fixé aux diverses fractions cellulaires. Noyaux + membranes.	Granules.	Microsomes.	Liquide surnageant.
T_3	23,5	15,7	5,9	13,3
TA_3	10,9	5,8	1,8	1,4

Malgré une perte de 10-15 % de ^{131}I total au cours des fractionnements, la pénétration d'une partie importante des dérivés hormonaux dans les particules subcellulaires et le liquide cytoplasmique est donc manifeste.

Des recherches dont nous nous bornerons à résumer ici les résultats ont établi que l'addition aux suspensions leucocytaires de sérum de Cheval

en quantités croissantes inhibe de plus en plus intensément la fixation des hormones et de leurs dérivés, en raison de la combinaison de ces corps à un système protéique spécifique (TBP). Des protéines présentant la même propriété ont été mises en évidence dans les tissus animaux, où elles assurent la captation par les cellules des hormones circulantes ([6]); aussi avons-nous recherché si l'extrait de particules subcellulaires de leucocytes ayant fixé T_4 (5 mn à 37°) ou celui de particules témoins additionné de T_4, renferment une protéine se combinant sélectivement à l'hormone. L'électrophorèse sur papier (tampon au véronal sodique 0,06 M de pH 6,8 ; 0,3 mA/cm ; 130 V; 15 h) des deux solutions a permis d'y caractériser (autographie) une protéine chargée de T_3 marquée. Dans les conditions indiquées, cette protéine migre de 2,3 cm, alors que T_4 non combinée demeure à l'origine.

Conclusions. — T_3 et T_4 en solution très diluée ($3{,}2.10^{-9}$ M) pénètrent dans les leucocytes de Cheval, *in vitro*, lesquels fixent TA_3 et TA_4 plus intensément que leurs précurseurs hormonaux. L'étude de ce phénomène, dont une première phase est très rapide, suggère que son mécanisme repose en partie sur la formation dans les particules subcellulaires (granules, microsomes) d'une combinaison protéique des produits étudiés. Une protéine fixant T_4 a été extraite de celles-ci.

(*) Séance du 13 août 1962.

([1]) M. W. Hamolsky, M. Stein et A. S. Freedberg, *J. clin. Endocrinol.*, 17, 1957, p. 33; M. W. Hamolsky, A. Golodetz et A. S. Freedberg, *ibid.*, 19, 1959, p. 103.

([2]) G. Salvatore, V. Macchia, G. Vecchio et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1737.

([3]) J. Roche, G. Salvatore et I. Covelli, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1116.

([4]) B. Maupin, *Rev. Hématol.*, 14, 1959, p. 250.

([5]) Il est possible que l'action relativement intense de TA_3 sur la respiration des leucocytes de certains leucémiques *in vitro* (W. D. Alexander et S. K. Bisset, *Quart. J. exp. Physiol.*, 46, 1961, p. 50), soit liée à la pénétration cellulaire très rapide de ce dérivé.

([6]) N. Feinkel, S. H. Ingbar et J. J. Dowling, *J. clin. Invest.*, 36, 1957, p. 25.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AOÛT 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 22 août 1962, de M. **Dimitri Riabouchinsky**, Correspondant pour la Section de Mécanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Henri Bénard**, élu Membre de la Section de médecine et chirurgie le 25 juin 1962, en remplacement de M. *Paul Portier*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel de service.

M. le **Président** donne lecture du décret en date du 28 juillet 1962, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

CORRESPONDANCE.

Le Bureau scientifique de l'**Ambassade de France a Londres**, adresse une liste de bourses offertes aux chercheurs français, par divers établissements anglais.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Service Géologique de la République Malgache. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*. Fascicule VII : *Index des genres et espèces décrits et figurés des espèces citées*. Fascicule VIII : (*Berriasien, Valanginien, Hauterivien, Barremien*). Fascicule IX : (*Aptien*), par Maurice Collignon.

2° Annales géologiques de Madagascar. Fascicule XXXI : *Ammonites néocrétacées du Menabe* (*Madagascar*). VII : *les Desmoceratidæ*, par Maurice Collignon.

3° *Journal for Scientific Research in the National Parks of the Republic South Africa. Koedoe*, 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE. — *Un nouvel appareillage pour la création d'états de coaction.* Note de M. **Gustavo Colonnetti.**

Le problème de l'équilibre des systèmes hyperstatiques, envisagé dans ses termes les plus généraux, peut être posé de la façon suivante [1] :

Étant donné un système hyperstatique de degré k, c'est-à-dire tel que ses différents états de tension en équilibre avec des forces extérieures données puissent être rapportés de façon linéaire et biunivoque aux différents systèmes de valeurs de k paramètres indépendants (inconnues hyperstatiques);

et supposant qu'on y impose une coaction d'ordre $h \leq k$, c'est-à-dire telle qu'on puisse toujours la caractériser de façon linéaire et biunivoque par h paramètres indépendants (caractéristiques de la coaction);

on sait qu'on pourra toujours écrire k équations linéaires et non homogènes entre les k inconnues hyperstatiques et les h caractéristiques de la coaction.

On en déduit que, ayant choisi arbitrairement les valeurs des h inconnues hyperstatiques — ou bien de h fonctions linéaires de ces inconnues — on devra considérer comme généralement déterminées en conséquence aussi bien les autres $k - h$ inconnues hyperstatiques que les h caractéristiques de la coaction.

C'est dire que, par un choix convenable de l'état de coaction, on pourra toujours obtenir que h paramètres de l'état de tension prennent des valeurs arbitrairement fixées.

L'opération permettant de créer l'état de coaction susceptible de donner naissance à un tel état de tension plutôt qu'à un tel autre est naturellement assez délicate.

Les déplacements qu'on doit faire subir à certains points du système sont en effet extrêmement petits et doivent être réalisés avec une extrême précision.

Toutefois des opérations de ce genre ont été tentées avec succès depuis longtemps. Je me limiterai à rappeler ici, pour l'histoire, le cas du pont sur l'Élorn à Plougastel, près de Brest, dans la construction duquel M. Freyssinet a montré les brillants résultats qui peuvent être réalisés moyennant une distorsion de Volterra produite dans un arc grâce à un usage adéquat de vérins hydrauliques [2].

Mais, les efforts que ces vérins doivent développer étant statiquement indéterminés, la manœuvre présente des difficultés décidément croissantes avec le degré d'hyperstaticité du système.

Or, dans l'étude d'un problème où les inconnues hyperstatiques étaient de l'ordre des centaines ([3]), j'ai été récemment conduit à concevoir des vérins qui, à la différence de ceux qu'on emploie habituellement, réalisent des déplacements donnés, quelle que soit la résistance qu'ils rencontrent.

Tel résultat peut être obtenu de différentes manières. Particulièrement remarquable est un nouveau type de vérin étudié et mis au point par M. Arturo Ciallié de la Fiat de Turin ([4]). Dans la paroi d'un cylindre — à l'intérieur duquel un piston peut se déplacer sous l'action d'un fluide en pression — sont pratiqués des trous permettant au fluide de se décharger à travers une fente se formant entre le bord du cylindre et celui d'un écrou vissé sur le corps même du piston, au moindre éloignement de ces deux pièces.

En état de repos le cylindre se trouve au contact de l'écrou, et la charge est directement transmise au piston.

Au contraire, sous l'action du fluide en pression, le cylindre s'éloigne de l'écrou juste ce qu'il faut pour rendre possible la décharge du fluide. Tout mouvement de l'écrou (désormais libéré de la charge et qu'on peut donc manœuvrer sans effort) se traduit alors dans une variation de dimension de la fente et conséquemment de la pression du fluide; d'où un déplacement du cylindre qui reproduit automatiquement et fidèlement les déplacements imprimés à l'écrou. Et cela quelle que soit la charge, en relation à laquelle se règle automatiquement la pression du fluide, avec une seule limitation : celle qui dépend nécessairement de la puissance de la pompe d'alimentation.

La description de l'appareillage — dans ses différentes parties : mécanique, hydraulique et électrique — et les résultats obtenus par des essais de haute précision effectués dans les Laboratoires de l'Institut Dynamométrique de Turin, paraîtront ailleurs.

Ici j'ai voulu seulement signaler les nouveaux horizons qui s'ouvrent à la moderne technique des constructions.

([1]) G. Colonnetti, *L'équilibre des corps déformables*, Dunod, Paris, 1955, p. 153.

([2]) On a réalisé des opérations tout à fait analogues dans la construction, par les Chemins de fer de l'État Italien, de ponts métalliques à poutres continues. Ce genre de poutres avait été abandonné pendant des années en raison des inconvénients qu'il présentait par suite de petites différences de niveau des appuis dues à des défauts de construction ou à des tassements ultérieurs des fondations. Or on a récemment reconnu la possibilité de niveler les différents appuis et, mieux encore, de régler leur position altimétrique par l'usage d'appareils hydrauliques contrôlés par des manomètres de précision; et cela jusqu'à obtenir, soit les valeurs des réactions qui, selon la théorie, correspondent au parfait alignement des appuis, soit les autres valeurs qui, dans chaque cas particulier, réalisent la distribution des moments fléchissants la plus avantageuse au point de vue de l'économie des matériaux.

Dans le même ordre d'idées, Dischinger a conçu et construit des grandes poutres, armées par des chaînes de barres d'acier dont la mise en tension crée des moments fléchissants qui s'opposent (au point de pouvoir même les annuler) aux moments dus au poids de la construction et aux charges qu'elle devra supporter en service.

Une possible application aux grandes coupoles a été suggérée par moi-même. Toutes les tensions positives (et les fissures qu'elles déterminent) peuvent être évitées en élevant le degré d'hyperstaticité du système par l'introduction d'un certain nombre de liaisons supplémentaires et en faisant un judicieux usage des états de coaction. (*Voir* G. Colonnetti *Pontificia Academia Scientiarum, Acta*, 6, 1942; ou bien : *L'équilibre des corps déformables*, Dunod, Paris, 1955, p. 154 et suiv.).

(3) *Voir Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4087.

(4) Brevet Fiat, *Martinetto idraulico con controllo meccanico della corsa*, Verb. N. 17.488, Torino, 26 luglio 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Évaluation par défaut de toutes les fréquences propres d'une membrane à l'aide de « coupures chargées »*. Note de M. **Joseph Hersch**, transmise par M. George Pólya.

Généralisant une méthode proposée précédemment (1), on compare les valeurs propres λ_m de la membrane donnée à celles $\tilde{\lambda}_m$ du système obtenu en la découpant *et en ajoutant des masses positives et négatives* $\acute{\sigma}$, $\grave{\sigma}$ sur les deux rives $\acute{\gamma}$, $\grave{\gamma}$ de chaque coupure ($\acute{\sigma}+\grave{\sigma}\geqq 0$ partout). D'où des principes de maximum et des évaluations explicites.

1. Nous considérons une membrane vibrante de masse spécifique $\rho(x, y)$ sur un domaine G du plan, élastiquement liée (coefficient $k(s)\geqq 0$) le long du contour Γ; nous avons $\Delta u_m+\lambda_m\rho u_m=0$ dans G et $(\partial u_m/\partial n)+k(s)\,u_m=0$ sur Γ ($\vec{n}$ = normale extérieure); $\lambda_1<\lambda_2\leqq\lambda_3\leqq\ldots$ sont les valeurs propres, u_1, u_2, u_3, ... les fonctions propres correspondantes;

$$\lambda_m^{-1}=\underset{v\perp u_1,\ldots,u_{m-1}}{\mathrm{Max}}\left\{\iint_G \rho v^2\,dA\Big/\left[D(v)+\oint_\Gamma kv^2\,ds\right]\right\},$$

où dA est l'élément d'aire, $D(v)$ l'intégrale de Dirichlet, et $v\perp u$ signifie $D(v, u)+\oint_\Gamma kvu\,ds=0$. (Si $k\equiv\infty$: contour fixé; si $\rho=$ Cte : membrane homogène.)

2. *Découpage de* G *et problème auxiliaire.* — Découpons G le long d'arcs analytiques $\{\gamma_1, \ldots, \gamma_p\}=\gamma$ le partageant en un nombre fini de sous-domaines $G_1, \ldots, G_n$ (le cas $n=1$ est admis). Le long de chaque coupure γ_j, la membrane sera *libre*; mais sur les deux rives $\acute{\gamma}_j$, $\grave{\gamma}_j$ de γ_j *nous ajoutons arbitrairement des répartitions de masses, positives et négatives*, de densité linéaire $\acute{\sigma}_j(q)$ et $\grave{\sigma}_j(q)$ ($q\in\gamma_j$), *satisfaisant* $\acute{\sigma}_j(q)+\grave{\sigma}_j(q)\geqq 0$ en tout point q de γ_j. Le problème auxiliaire est celui de la vibration du système $\tilde{G}$ des n membranes $\tilde{G}_1, \ldots, \tilde{G}_n$ libres mais chargées le long des coupures γ_j. Dans chaque G_i, on a le problème

$$\Delta u+\lambda^{\tilde{G}_i}\rho u=0,$$

avec

$$\frac{\partial u}{\partial n}+k(s)\,u=0 \quad \text{sur } \Gamma \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial u}{\partial n}-\lambda^{\tilde{G}_i}\sigma u=0 \quad \text{sur } \gamma.$$

Les valeurs propres $\tilde{\lambda}_1\leqq\tilde{\lambda}_2\leqq\ldots$ du système $\tilde{G}$ sont celles $\lambda_k^{\tilde{G}_i}$ des n membranes partielles, rangées par ordre de grandeur : $\tilde{\lambda}_1=\min\left(\lambda_1^{\tilde{G}_1}, \ldots, \lambda_1^{\tilde{G}_n}\right)$,

Certains des domaines partiels peuvent ne pas toucher Γ, le raisonnement reste valable.

3. *Bornes inférieures et principes de maximum.* — Si l'on impose au système $\tilde{G}$ la *contrainte* « continuité le long de γ » (c'est-à-dire si l'on *recolle* les deux rives de chaque coupure) et si l'on y remplace $\acute{\sigma}(q) + \grave{\sigma}(q)$ par zéro (*diminution des masses*), toutes les fréquences propres ne peuvent en être qu'augmentées; et l'on est revenu à la membrane initiale G. Donc

$$(1) \qquad \tilde{\lambda}_1 \leqq \lambda_1; \quad \tilde{\lambda}_2 \leqq \lambda_2; \quad \tilde{\lambda}_3 \leqq \lambda_3; \quad \ldots.$$

Démonstration formelle. — Appelons m_i le nombre des $\lambda^{\tilde{G}_i}$ qui sont $< \tilde{\lambda}_m$; c'est-à-dire $\lambda^{\tilde{G}_i}_{m_i} < \tilde{\lambda}_m \leqq \lambda^{\tilde{G}_i}_{m_i+1}$; alors $m = m_1 + \ldots + m_n + 1$; donc l'espace linéaire $L(u_1, u_2, \ldots, u_m)$ contient (au moins) une fonction u orthogonale, pour tout $i\,(1 \leqq i \leqq n)$, à $u^{\tilde{G}_i}_1, \ldots, u^{\tilde{G}_i}_{m_i}$; donc

$$\frac{1}{\tilde{\lambda}_m} \geqq \frac{1}{\lambda^{\tilde{G}_i}_{m_i+1}} \geqq \frac{\iint_{G_i} \rho u^2 \, dA + \int_{\partial G_i \cap \gamma} \sigma u^2 \, ds}{D_{G_i}(u) + \int_{\partial G_i \cap \Gamma} k u^2 \, ds};$$

d'où en sommant par rapport à i :

$$\lambda_m \iint_G \rho u^2 \, dA \geqq D_G(u) + \oint_\Gamma k u^2 \, ds \geqq \tilde{\lambda}_m \left\{ \iint_G \rho u^2 \, dA + \int_\gamma (\acute{\sigma} + \grave{\sigma}) u^2 \, ds \right\} \geqq \tilde{\lambda}_m \iint_G \rho u^2 \, dA.$$

C. Q. F. D.

Si l'on choisit sur γ les masses

$$\acute{\sigma} = -\grave{\sigma} = \pm \frac{1}{\lambda_1 u_1} \frac{\partial u_1}{\partial n},$$

u_1 est alors aussi la fonction propre fondamentale de $\tilde{G}_1, \ldots, \tilde{G}_n$, c'est-à-dire $\lambda^{\tilde{G}_1}_1 = \lambda^{\tilde{G}_2}_1 = \ldots = \lambda^{\tilde{G}_n}_1 = \tilde{\lambda}_1 = \lambda_1$; d'où le principe de maximum, *valable quel que soit le système de coupures* γ

$$(2) \qquad \lambda_1 = \underset{\substack{\text{choix de } \acute{\sigma}(q) \text{ et } \grave{\sigma}(q) \text{ sur } \gamma \\ \acute{\sigma}(q) + \grave{\sigma}(q) \geqq 0}}{\operatorname{Max}} \tilde{\lambda}_1.$$

Remarques. — *a.* Selon le découpage choisi, on *peut* avoir aussi un principe de maximum pour quelques $\lambda_{m>1}$.

b. Au lieu d'ajouter, sur les deux rives de γ, des masses $\acute{\sigma}$ et $\grave{\sigma}$ de somme $\geqq 0$, on peut y ajouter des liaisons élastiques $\acute{k}$ et $\grave{k}$ de somme $\leqq 0$. Il est naturel de procéder ainsi dans le cas de l'*équation de Schrödinger* : cela revient à ajouter, sur les deux rives de chaque coupure, des murs de potentiel positifs et négatifs.

4. *Applications, bornes inférieures explicites.* — Si, par exemple, *a.* $\rho = $ Cte (membrane homogène); *b.* $k(s) = $ Cte (finie ou ∞), et *c.* le domaine G est une réunion de rectangles, alors il est facile d'obtenir des bornes explicites en choisissant comme γ_j les côtés de rectangles adéquats G_i et en

y prenant $\acute{\sigma}_j = -\grave{\sigma}_j = c_j$ (Cte) : on peut alors calculer exactement les $\lambda_k^{\widetilde{G}_i}$, d'où $\tilde{\lambda}_1$, $\tilde{\lambda}_2$, ...

Dans les exemples déjà calculés par la méthode des problèmes auxiliaires à une dimension (²), la méthode proposée ici conduit aux mêmes calculs et aux mêmes bornes inférieures $\tilde{\lambda}_1$ pour λ_1; mais elle permet, de plus, d'évaluer par défaut *tous* les λ_m.

« *Bons choix* » *des répartitions de masses* $\acute{\sigma}$ *et* $\grave{\sigma}$. — Si l'on veut évaluer λ_1, un « bon choix » réalisera $\acute{\sigma} + \grave{\sigma} \equiv 0$ et $\lambda_1^{\widetilde{G}_1} = \ldots = \lambda_1^{\widetilde{G}_n} = \tilde{\lambda}_1$; plus généralement, un « bon choix » pour l'évaluation d'un λ_m particulier, réalisera $\acute{\sigma} + \grave{\sigma} \equiv 0$ et $\lambda_{m_i+1}^{\widetilde{G}_i} = \tilde{\lambda}_m$ pour tout i, donc

$$\tilde{\lambda}_{m-1} < \tilde{\lambda}_m = \tilde{\lambda}_{m+1} = \ldots = \tilde{\lambda}_{m+n-1}.$$

5. Une méthode analogue s'applique à l'équation de Poisson (problèmes aux limites) : dans l'interprétation du problème comme celui de l'équilibre d'une membrane chargée, cette méthode consiste à appliquer aux deux rives d'une coupure des forces par unité de longueur $\acute{\chi}$ et $\grave{\chi} = -\acute{\chi}$; la force optimale est $\acute{\chi} = \pm\, \partial u / \partial n$, u étant la solution exacte du problème. Elle fournira des évaluations de $D(u)$ dans le même sens que le principe de Thomson.

Ces méthodes s'appliquent à des problèmes de dimension quelconque (également à une dimension) (³).

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2060; *L'Enseignement math.*, 2e série, 5, 1959, p. 249-257.

(²) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1074; *Z.A.M.P.*, 11, 1960, p. 387-413.

(³) Cette recherche a été aidée par le « U. S. Air Force Office of Scientific Research » sous contrat nº AF 49 (638)-253.

(*Institut Battelle, Genève* et *University of California, Berkeley.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *La théorie de l'aile mince en magnétohydrodynamique.* Note (*) de M. **Lazare Dragoş**, transmise par M. Henri Villat.

Les notations utilisées sont celles d'une Note antérieure [1].

Dans la Note présente nous considérons le cas du champ magnétique orthogonal à l'infini à la vitesse du courant ($n_1 = 0$, $n_2 = 1$).

Les conditions aux limites (10), (11), (12) de la Note citée [1] donnent

$$(1)\quad G(x) - \frac{\partial\varphi}{\partial y} - \frac{m^2}{R_M}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y} = \pm\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_a^b\left(-\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{1}{R_M}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\right)_{x=\alpha} I(x-\alpha)\,d\alpha \qquad (a \leq x \leq b,\ y = 0\pm),$$

$$G(x) = Y'(x) + \frac{m^2}{R_M}Y''(x).$$

Le problème aux limites (1) conduit à l'équation fonctionnelle

$$(2)\quad \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{m^2}{R_M}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \mathcal{G}(x) - \int_a^b\left(-\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{1}{R_M}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\right)_{x=\alpha} N(x, \alpha)\,d\alpha \qquad (a \leq x \leq b).$$

En posant $\partial\varphi/\partial x = \mu(x)$, on obtient l'équation intégro-différentielle

$$(3)\quad \mu(x) + \frac{m^2}{R_M}\mu'(x) = \mathcal{G}(x) + \int_a^b \mu(\alpha)\,K(x, \alpha)\,d\alpha \qquad (a \leq x \leq b),$$

avec les notations

$$(4)\quad I(x) = \frac{1}{m^2\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\left(1 - \frac{i\lambda m^2}{R_M}\right)\Bigg/\sqrt{\frac{\lambda^2}{R_M^2} - \left(1 - \frac{1}{m^2}\right)\frac{i\lambda}{R_M} + \frac{1}{m^2}}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda,$$

$$(5)\quad \begin{cases} N(x, \alpha) = \dfrac{1}{\pi\sqrt{2\pi}}\sqrt{(x-a)(b-x)}\displaystyle\int_a^b \frac{I(t-\alpha)}{\sqrt{(t-a)(b-t)}}\frac{dt}{x-t}, \\ K(x, \alpha) = N(x, \alpha) + \dfrac{1}{R_M}\dfrac{\partial N}{\partial \alpha}, \end{cases}$$

$$(6)\quad \mathcal{G}(x) = \frac{1}{\pi}\sqrt{(x-a)(b-x)}\int_a^b \frac{G(t)}{\sqrt{(t-a)(b-t)}}\frac{dt}{x-t}.$$

Les deux dernières intégrales sont prises en valeur principale au sens de Cauchy.

La pression sur l'obstacle est déterminée par

$$(7)\quad p(x, 0\pm) = -\rho\left(1 + \frac{1}{m^2}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial x}\bigg|_{y=0\pm} \qquad (a \leq x \leq b).$$

Les composantes rotationnelles des champs magnétiques et des vitesses se déduisent de l'expression de $A_{\pm}(\lambda)$

$$A_{\pm}(\lambda)\frac{i\lambda}{\lambda^2-r_{\pm}^2}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_a^b\frac{\partial\varphi}{\partial x}e^{i\lambda x}\,dx \tag{8}$$

par les formules (6) de la Note déjà citée (¹).

Remarque. — Si l'on fait $R_M\to\infty$ nous avons

$$\lim_{R_M\to\infty} I(x)=\frac{\sqrt{2\pi}}{m}\delta(x),$$

$\delta(x)$ étant la fonction de Dirac, et la condition à la frontière (1) devient

$$\pm\frac{\partial\varphi}{\partial x}\bigg|_{y=0\pm}-m\frac{\partial\varphi}{\partial y}\bigg|_{y=0\pm}=-mY'(x)\qquad(a\leq x\leq b). \tag{9}$$

On retrouve alors le résultat de W. R. Sears et E. L. Resler Jr.

(*) Séance du 13 août 1962.
(¹) L. Dragos, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1251.

(*Université de Bucarest, Faculté de Mathématique et de Mécanique.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Deux étoiles à grande vitesse découvertes dans le ciel austral.* Note de M. **Charles Fehrenbach** et Mme **Marcelle Duflot**, transmise par M. André Danjon.

Nous signalons une étoile à grande vitesse de magnitude 8,5 et de type spectral A 3 située près de α *Vol* ainsi qu'une étoile de magnitude photographique 11,1 située à 12′ du centre de l'amas globulaire ω *Cen.* Cette étoile de type spectral A 7 I *b* est un membre de cet amas dont elle est une des étoiles les plus brillantes Mv = — 3,6.

Le Grand Prisme objectif installé en Afrique du Sud [1] sert essentiellement à l'étude des Nuages de Magellan. Mais pendant la période où ces astres ne culminent pas, cet instrument est utilisé pour des recherches galactiques. Nous signalons ici deux étoiles à grandes vitesses radiales découvertes dans le cadre de ce second programme.

C'est la simple inspection des clichés qui nous a permis de déceler ces deux étoiles dont les vitesses radiales dépassent 200 km/s.

La première étoile, située près de α *Vol*, est

$$\text{HD 78 193},\quad \alpha = 9\,\text{h}\,5{,}6\,\text{m},\quad \delta = -68^\circ 5' \quad (1900),$$
$$m_p = 8{,}5,\quad \text{spectre AO.}$$

La mesure de la vitesse radiale de cette étoile présente une difficulté parce que le champ étudié, malgré sa grande richesse, ne comprend aucune étoile de vitesse radiale connue.

L'artifice suivant permet néanmoins de se faire une idée précise de la vitesse radiale :

Nous sélectionnons sur le cliché un certain nombre d'étoiles ne présentant pas d'anomalies de vitesse radiale. La moyenne $\overline{V}$ de ces vitesses radiales peut être estimée par deux méthodes :

a. elle peut être assimilée à la vitesse due au mouvement particulier du Soleil vers son apex; valeur $\overline{V}_1$;

b. elle peut être supposée égale à la moyenne des vitesses radiales des étoiles connues dans un champ très vaste entourant cette étoile; valeur $\overline{V}_2$.

Nous trouvons ainsi les valeurs

$$\overline{V}_1 = 4{,}9\ \text{km/s},\qquad \overline{V}_2 = 14\ \text{km/s}\ \left\{\begin{array}{l}\text{Champ } \alpha : 8\,\text{h}\,20\,\text{m à } 9\,\text{h}\,40\,\text{m};\\ \qquad\quad \delta : -53^\circ \text{ à } -83^\circ.\end{array}\right.$$

La mesure donne directement la valeur

$$V - \overline{V} = 335\ \text{km/s}.$$

La vitesse radiale provisoire de cette étoile est donc : $V = +\ 325$ km/s.

Naturellement cette valeur pourra être précisée dès qu'une au moins des étoiles du champ aura été mesurée par la voie classique.

Cette étoile paraît être une étoile à grande vitesse radiale classique du groupe rare des étoiles A.

Notre collègue Thackeray de l'Observatoire de Prétoria à qui nous avons signalé cette étoile a bien voulu en prendre quelques spectres. Il a confirmé

nos résultats, précisant l'absence de raies de He I, ce qui nous amène à réviser notre classification spectrale initiale (B 5 à B 8) et à adopter le type spectral qu'il propose, A 3.

La vitesse radiale trouvée par Thackeray est + 320 km/s, ce qui confirme notre estimation.

La seconde étoile est très proche de l'amas globulaire ω *Cen* dont nous avons pris des clichés sur les conseils de R. v. d. R. Woolley et D. Evans; il s'agit de

$$\text{HD } 116\,745, \quad \alpha = 13\text{ h }20{,}5\text{ m}, \quad \delta = -46^\circ 45' \quad (1900), \quad m_p = 11{,}1, \quad \text{spectre F 5}.$$

Le catalogue de Harvard donne la magnitude photographique 11,1 et le type spectral F 5. Cette étoile est située à 12′ du centre de ω *Cen*. Elle a servi à W. Chr. Martin ([2]) comme standard photométrique (étoile *b* de sa liste) et cet auteur donne la magnitude $m_p = 11{,}07$.

Nous classons cette étoile A 7 I*b*. Ce type spectral demande à être précisé, car nous n'avons pu examiner qu'un seul cliché.

La détermination de la vitesse radiale présente la même difficulté que dans le cas de l'étoile précédente. Les valeurs de $\overline{V}$ sont ici

$$\overline{V}_1 = +\,3{,}3\text{ km/s}, \qquad \overline{V}_2 = 4\text{ km/s} \quad \begin{cases} \alpha : 12\text{ h }40\text{ m à }14\text{ h}; \\ \delta : -30^\circ\text{ à }-60^\circ. \end{cases}$$

La valeur $V - \overline{V} = 244$ km/s nous permet d'estimer $V = 240$ km/s. Cette valeur indique l'appartenance de cette étoile à l'amas globulaire ω *Cen*, pour laquelle T. D. Kinman ([3]) indique la vitesse radiale 230 km/s. Cette appartenance soulève des difficultés, elle nous paraît néanmoins très probable. L'étoile est plus proche du centre de ω *Cen* qu'une vingtaine d'étoiles RR *Lyræ* reconnues. D'après le travail de Martin ([2]), elle n'est pas variable. Le module de distance apparent 14,65 permet de calculer la magnitude absolue Mv — 3,58 de cette étoile. C'est probablement la plus brillante de l'amas ω *Cen* et sa situation dans le diagramme H. R. est surprenante.

Cette étoile doit être rapprochée de deux étoiles bleues signalées par A. D. Thackeray ([4]) : une étoile de type B 8 III dans 47 Tuc qui est l'étoile la plus brillante sur les photographies bleues de cet amas ([5]); une étoile de type A 5-A 7 III (ou plus lumineuse) signalée par T. D. Kinman dans NGC 6752 dont l'appartenance à l'amas, bien que probable, ne peut être prouvée à cause de la petite vitesse radiale de cet amas.

L'existence d'étoiles bleues très lumineuses est très difficile à expliquer avec les idées modernes sur l'évolution des amas globulaires. Leur étude n'en est que plus intéressante.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1380; *Publ. E. S. O.*, n° 1.
([2]) *Bull. Astr. Netherlands*, 8, n° 312, 1938, p. 290.
([3]) *Monthly Notices of the R. A. S.*, 119, 1959, p. 157.
([4]) *Astron. J.*, 64, 1959, p. 437.
([5]) *Monthly Notices of the R. A. S.*, 120, 1960, p. 463.

ASTROPHYSIQUE. — *L'étoile à spectre composite* 17 Leporis.
Note de Mme **Marie-Claire Lortet-Zuckermann**, transmise par M. André Danjon.

L'étoile 17 *Lep* est une étoile de type A 0 p ayant une enveloppe absorbante non stationnaire [(1), (2), (3)]. Slettebak (4) a trouvé dans le spectre infrarouge des bandes de l'oxyde de titane d'aspect comparable à celles qu'on observe pour une étoile M 2. L'étoile 17 *Lep* pourrait donc être double.

J'ai cherché à mettre en évidence l'existence d'un compagnon en étudiant la distribution de l'énergie dans le spectre visible et infrarouge de 17 *Lep* : s'il y a un compagnon froid, on peut s'attendre à ce que la distribution spectrale ressemble à celle d'une étoile A dans le visible et à celle d'une étoile beaucoup plus froide dans l'infrarouge.

Les observations sont de trois sortes : observations spectrophotométriques du spectre continu entre 3 270 et 6 000 Å selon la méthode mise au point par Chalonge et ses collaborateurs; observations spectrophotométriques entre 6 400 et 8 500 Å, avec une faible dispersion (636 Å/mm à 8 000 Å et 360 Å/mm à Hα); observations photoélectriques dans l'infrarouge, avec le photomètre construit par Mme Lunel (5) et équipé du filtre Wratten 88 : la bande passante est très large, entre 7 000 et 25 000 Å.

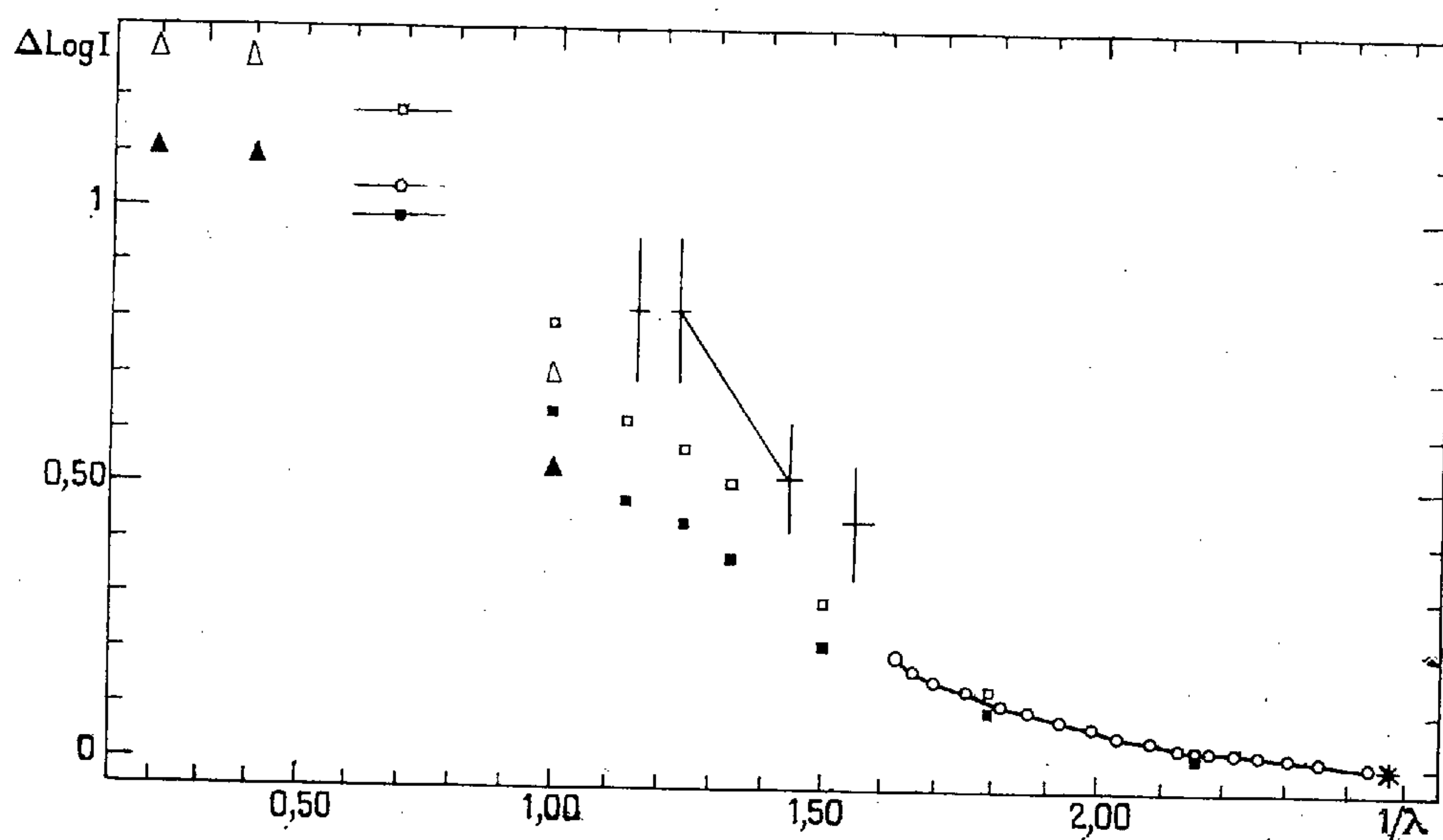
La figure montre la distribution spectrale de 17 *Lep*, comparée à celle d'une étoile A 0 V. La courbe représentative diffère beaucoup d'une droite, dans le sens d'un fort excès de rouge de 17 *Lep* par rapport à α *Lyr*. La courbure subsiste, bien que très faible dans le visible, si l'on compare la distribution spectrale de 17 *Lep* à celle d'une supergéante A 0.

La distribution spectrale représentée sur la figure fait tout de suite penser à celle d'une étoile double : dans le bleu, la composante chaude est prédominante; dans l'infrarouge, c'est la composante froide qui est la plus brillante.

Avant de développer cette hypothèse, examinons les autres possibilités. La courbure est beaucoup trop grande pour pouvoir s'expliquer par le rougissement interstellaire ou par une sous-estimation des effets de l'absorption atmosphérique terrestre. D'autre part, l'influence de l'enveloppe sur la distribution de l'énergie dans le spectre continu n'est certainement pas déterminante : en effet, l'excès de rouge observé pour 17 *Lep* est incomparablement supérieur à celui trouvé pour d'autres étoiles à enveloppe; de plus, on observe un excès de rouge pour les étoiles à enveloppe *émissive*, alors que l'enveloppe de 17 *Lep* est essentiellement absorbante.

Nous retiendrons donc l'hypothèse que 17 *Lep* est une étoile double. Que dire alors des types spectraux et des luminosités relatives des deux composantes ?

D'après les études du spetre à grande dispersion [(2), (3)]; la composante chaude est de type B 9 ou A 0 et de faible luminosité, IV ou V. Dans la classification de Chalonge, d'après la grandeur et la position de la discontinuité de Balmer, les valeurs trouvées $D = 0{,}54 \pm 0{,}01$ et $\lambda_1 = 3\,744 \pm 6$ Å placent 17 *Lep* parmi les étoiles A 0-1 III-IV; on peut considérer que ces valeurs caractérisent la composante chaude, car la composante M a un effet négligeable sur la discontinuité de Balmer, et l'on ne peut discerner aucune discontinuité appréciable produite par l'enveloppe. Admettons,



Distribution spectrale de l'énergie de 17 *Lep*, comparée à celle d'une étoile A 0 V (α *Lyr*). L'ordonnée est la différence entre les logarithmes de l'intensité de l'étoile et d'une étoile A 0 V, la différence étant choisie arbitrairement nulle en $\lambda^{-1} = 2{,}48\ \mu^{-1}$ (astérisque). 17 *Lep* est représentée par des cercles, dans le visible et l'infrarouge lointain, par des croix dans l'infrarouge proche : ces derniers points sont déterminés seulement à une translation près parallèlement à l'axe des log I, à cause de l'incertitude sur le rattachement photométrique entre les mesures faites dans le visible et l'infrarouge. Malgré cela, on voit que la distribution spectrale a une *courbure* caractéristique.
A titre de comparaison, on a représenté des étoiles doubles A 0 V + M 2 I *a* (rectangles) et A 0 V + M 2 III (triangles) pour lesquelles la différence de magnitude visuelle entre les deux composantes est 1,00 et 1,50 magnitude (en haut et en bas respectivement).

d'autre part, que la composante froide est de type spectral M 2, d'après le résultat préliminaire de Slettebak. Puisque sa magnitude visuelle absolue est assez voisine de celle de la composante chaude, c'est nécessairement une géante M 2 III.

J'ai comparé la distribution spectrale de 17 *Lep* à celle d'un objet composite formé d'une étoile A 0 IV et d'une étoile M 2 III pour diverses valeurs de la différence de magnitude visuelle ΔV. La distribution spectrale d'une étoile A 0 IV peut être assimilée à celle d'une étoile A 0 V, dont le prototype bien étudié est α *Lyr.* Une étoile de type M 2 III est χ *Peg*, qui a été étudiée dans l'infrarouge lointain (6); dans le proche infrarouge ($\lambda^{-1} > 1\,\mu^{-1}$),

seule a été mesurée une supergéante M 2 I*a*, α *Ori* [(5), (7)]. La figure montre que 17 *Lep* est bien représentée par la combinaison A 0 V + M 2 I*a* correspondant à une différence de magnitude $\Delta V = 1,3$ m, l'étoile chaude étant la plus brillante. Comme une étoile M 2 III est moins rouge qu'une supergéante, d'environ 0,4 m vers $\lambda^{-1} = 1,25$ (8), 17 *Lep* serait bien représentée par la combinaison A 0 V + M 2 III correspondant à une différence de magnitude $\Delta V = 0,9$ m. L'incertitude ($\simeq 0,2$ m) vient essentiellement du manque de données sur la distribution spectrale des étoiles M 2 III et de l'absence de mesures de 17 *Lep* avec les filtres K et L de Johnson.

Dans ce modèle, la composante M a une magnitude visuelle $m_v = 6,33$ et fournit environ 2,3 % du rayonnement total du système en $\lambda = 4\,250$ Å et 1,3 % en $\lambda = 3\,650$ Å. Les gradients calculés sont inférieurs à ceux observés $\varphi_b = 1,27 \pm 0,02$ et $\varphi_{uv} = 1,70 \pm 0,10$; la différence est faible ($E(\varphi_b) \simeq 0,20$, c'est-à-dire $E(B - V) \simeq 0,12$) et pourrait être due à l'absorption interstellaire.

Le résultat obtenu sur la nature double de 17 *Lep* et la luminosité relative des deux composantes est seulement préliminaire. Le type spectral de l'étoile M a besoin d'être confirmé. Il faudrait vérifier que l'enveloppe n'a pas d'effet appréciable sur le spectre continu. Des mesures de 17 *Lep* avec les filtres infrarouges à bande passante étroite de Johnson seraient un test.

S'il se confirme que 17 *Lep* est une étoile double, la question se posera de savoir si l'étoile M se trouve à l'intérieur de l'enveloppe ou à l'extérieur, et si elle joue un rôle dans les explosions.

(1) B. Smith et O. Struve, *Astrophis. J.*, 95, 1942, p. 468.
(2) K. O. Wright, *P.A.S.P.*, 69, 1957, p. 552.
(3) K. G. Widing, *Soc. roy. Sc. Liège*, 4e série, 20, 1958, p. 452.
(4) A. Slettebak, *Astrophis. J.*, 112, 1950, p. 559.
(5) Mme M. Lunel, *Thèse; Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 1.
(6) H. L. Johnson, *Astrophis. J.*, 135, 1962, p. 69.
(7) A. D. Code, *Stellar Atmospheres*, J. L. Greenstein, University of Chicago Press, 1960, p. 83.
(8) H. Neckel, *Z. Astroph.*, 55, 1962, p. 166.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Mesure des températures de surface à l'aide de thermocouples. Influence du rayonnement reçu par le thermocouple, et du mode de fixation.* Note de MM. **Henri Bouissou** et **Henri Cordier**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On s'est proposé d'étudier dans quelle mesure le rayonnement reçu par les fils d'un thermocouple perturbait l'indication donnée par celui-ci, et plus particulièrement si cet effet pouvait être négligé dans des montages tels que ceux dans lesquels certains auteurs [(1), (2)] ont mis en évidence des anomalies, alors que ces anomalies n'apparaissent pas avec d'autres procédés de mesure (3). On conclut que les effets de ce rayonnement ne sont pas négligeables. De plus, le mode de fixation du thermocouple présente une importance considérable.

On a soumis une plaque de duralumin à un flux de rayonnement constant (fourni par une résistance électrique portée au rouge), et étudié en fonction du temps, à l'aide de microvoltmètres à courant continu, l'indication de thermocouples fixés sur cette plaque.

1. On a d'abord travaillé sur des thermocouples disposés selon un montage analogue à celui des auteurs cités en référence [(1), (2)]. (Un petit cylindre d'argent est brasé au bout de chaque fil, et « maté » dans un trou de 1,5 mm de diamètre (*fig.* 1); les fils de sortie des thermocouples sont situés entre la résistance électrique et la plaque en étude.)

a. A l'aide d'une série d'expériences préliminaires, on a d'abord recherché les conditions dans lesquelles on pouvait réaliser des mesures reproductibles. On a notamment étudié l'influence d'une variation de la tension de chauffage ou de la distance entre résistance chauffante et échantillon à chauffer. On a trouvé que, pour deux expériences qu'on cherche à réaliser dans des conditions identiques, les mesures fournies par les thermocouples peuvent différer au maximum de 50 μV, soit environ 0,8°C, valeur relativement faible.

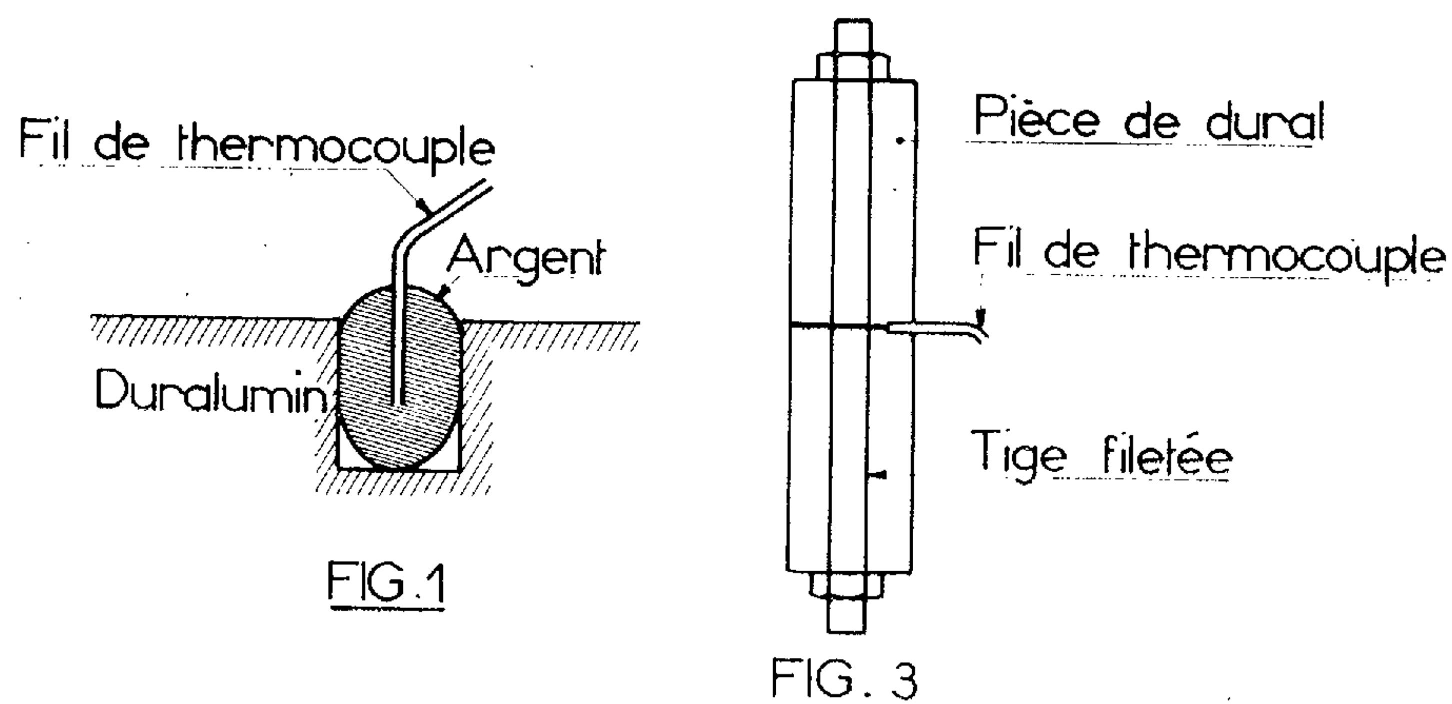
On constate en revanche que des thermocouples réalisés de façon aussi identique que possible, placés sur la même plaque et dans les mêmes conditions d'expérience, pouvaient donner des indications nettement différentes, ce qui ne peut raisonnablement provenir que du mode de fixation des fils à la plaque.

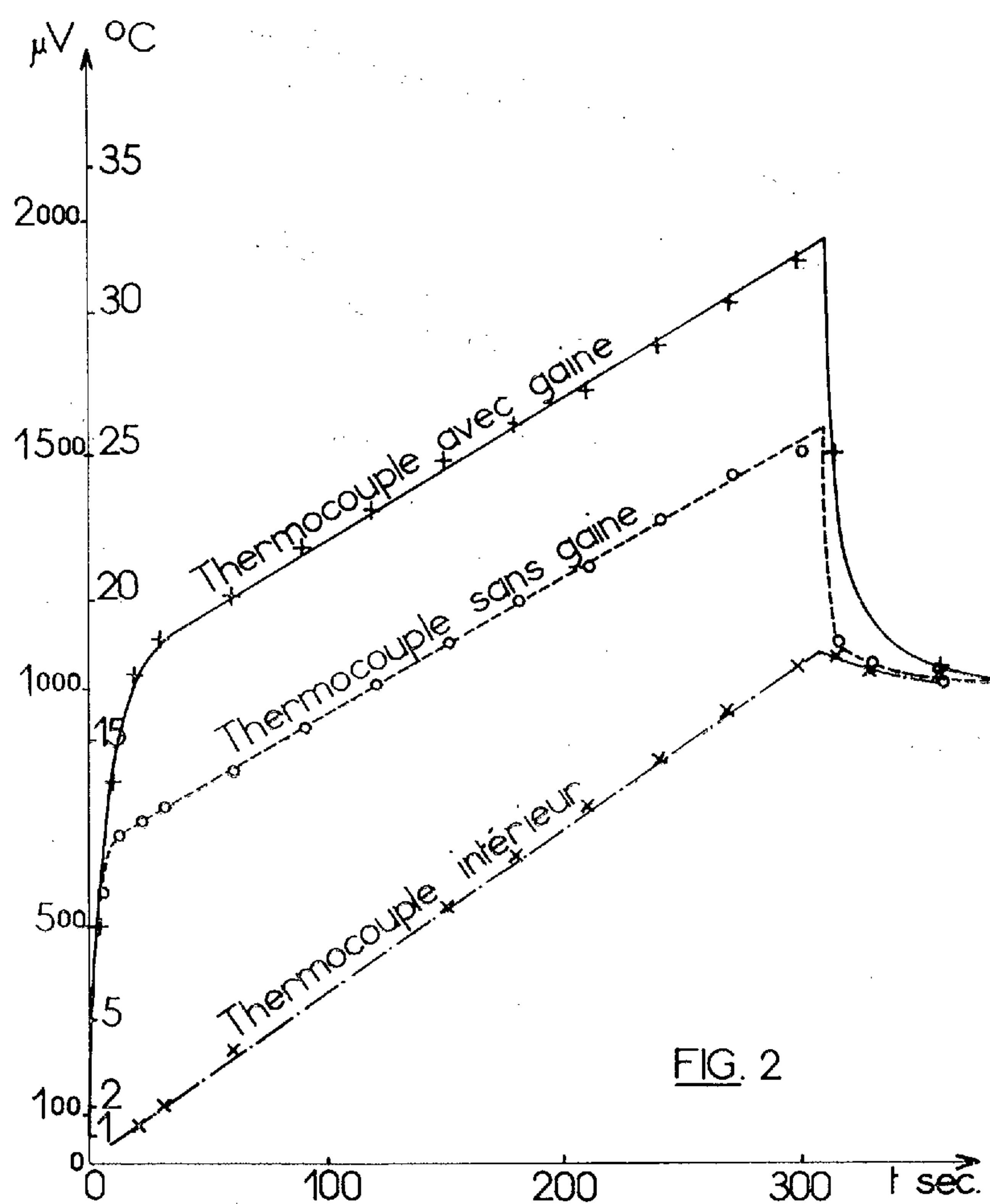
b. On a alors, en modifiant le rayonnement reçu par les fils du thermocouple, et en laissant toutes choses égales d'ailleurs, obtenu de nouvelles mesures nettement en dehors de la marge d'erreur précédemment définie :

1° Une série d'expériences a montré que si l'on recouvre les fils de gaines en « Téflon », toutes autres conditions demeurant identiques, l'indication d'un thermocouple est nettement augmentée (de 300 à 400 μV, soit 5 à 6,5°C) (*fig.* 2).

2° On constate, d'autre part, que lorsqu'on intercepte le rayonnement incident, la force électromotrice du thermocouple diminue très brusquement

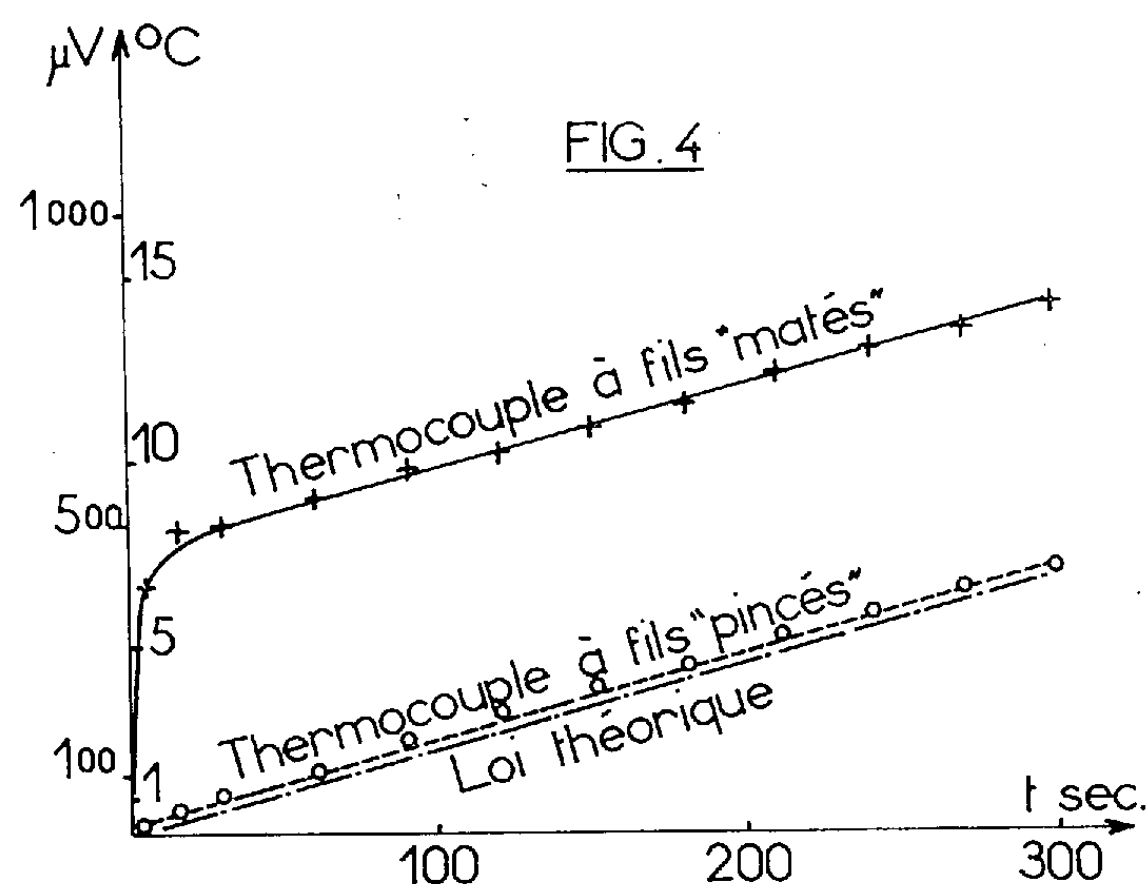
s'il est nu, moins brusquement s'il est gainé, et tend vers la même valeur, valeur qui est égale à celle que prévoit la théorie, et qui est d'ailleurs celle





qu'indique un thermocouple placé dans un trou à l'intérieur de la plaque au voisinage immédiat de la surface (*fig.* 2).

2. On a ensuite modifié la fixation des fils de thermocouple en pinçant leurs extrémités entre deux pièces de duralumin formant étau, ce qui supprime la surface du métal d'apport exposée au rayonnement, et diminue sans doute la résistance thermique de contact entre thermocouple et plaque (on constate alors que les fils, plus durs que la plaque se créent un logement dans celle-ci) (*fig.* 3). L'indication fournie par le thermocouple est très différente de celle que donnent les thermocouples matés, et se rapproche notablement de la loi théorique. La figure 4 montre les indications données par un thermocouple à fils matés et un thermocouple à fils pincés, pour des flux entrant dans la plaque du même ordre de grandeur.



Ces résultats nous conduisent à penser que les éléments constituant le thermocouple, qui reçoivent de la chaleur par rayonnement et ne peuvent l'évacuer vers la plaque que par l'intermédiaire d'une résistance de contact, prennent une température supérieure à celle de la plaque, d'une quantité qui n'est pas négligeable, et qui semble pouvoir être du même ordre de grandeur que les anomalies signalées.

(1) J. JACQ et M. CHATEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3011.
(2) J. JACQ et M. CHATEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3201.
(3) P. THUREAU, F. CABANNES, G. LARCHER et J. BENOIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 440.

(*Laboratoires de Thermique de l'École de l'Air, Salon et de l'E.N.S.M.A., Poitiers.*)

CAPILLARITÉ. — *Sur le potentiel électrique obtenu par les gouttes de liquides tombant sous l'influence de la gravitation.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Schlett Zeno**, transmise par M. Jean Lecomte.

On essaie de donner une interprétation du potentiel électrique, présenté par des gouttes de liquide tombant sous l'influence de la gravitation. Il s'agirait d'un potentiel élastique provenant d'une orientation des molécules du liquide.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons décrit une expérience qui montrait qu'un liquide quelconque, tombant par gouttes sous l'influence de la gravitation, accuse sur un électromètre sensible un potentiel électrique, qui sert à séparer par sa grandeur les liquides polaires des liquides non polaires.

Des expériences ultérieures, multipliant les conditions du travail, nous ont amenés à donner une explication plausible de la provenance de ce potentiel, explication qui a été négligée dans la Note sus-citée. En effet, en travaillant avec des pièces métalliques qui permettaient le détachement des gouttes, ayant des diamètres de 3, 4, 5, 6, 7 mm, nous nous sommes aperçus que ce potentiel ne dépendait pas de la grandeur du diamètre employé.

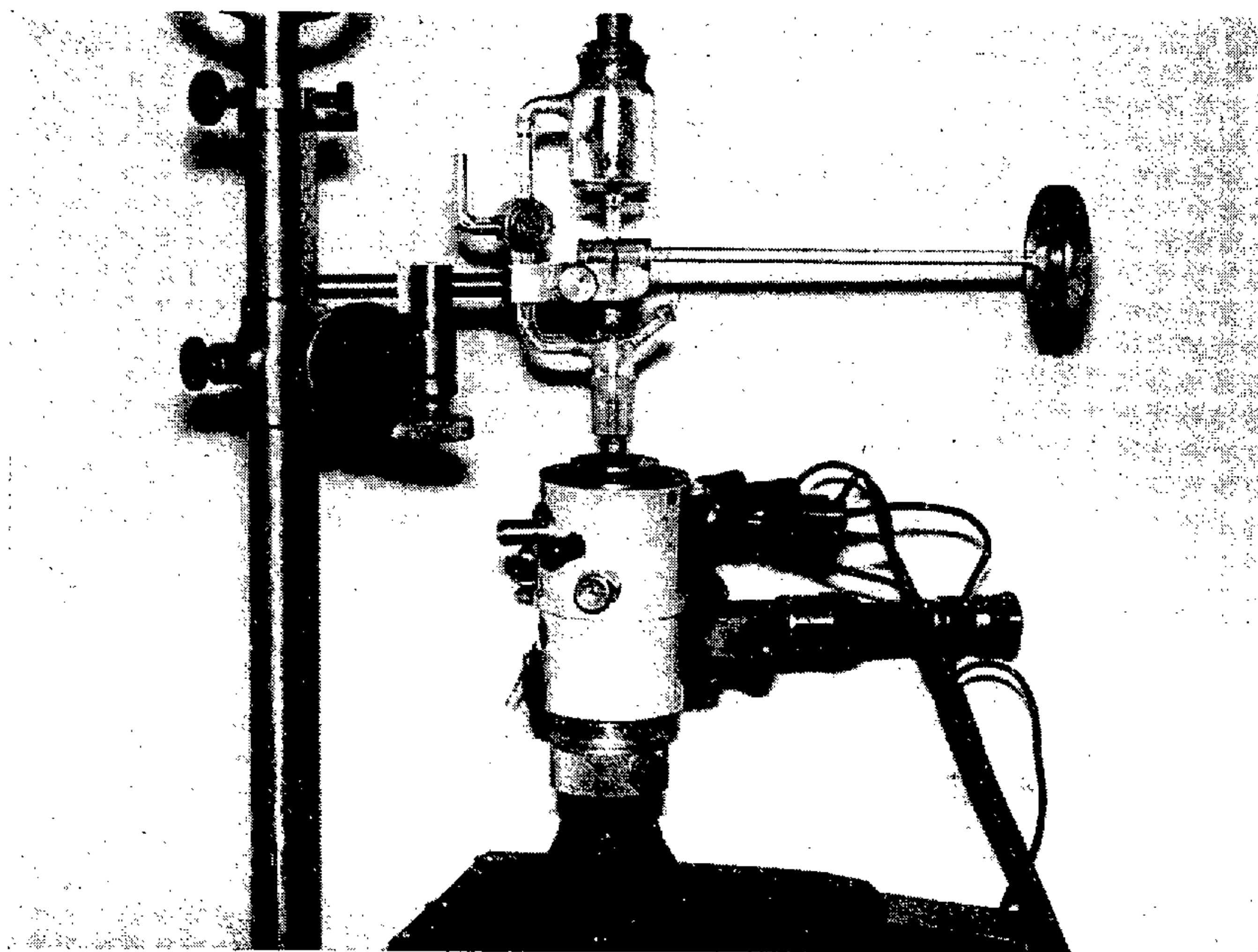
Dans ce cas, il était superflu de calculer la valeur de ce potentiel en tenant compte du lieu de détachement des gouttes.

En conséquence, nous présentons un nouveau tableau représentant les potentiels des liquides étudiés, marqués directement par l'électromètre (pour une seule goutte tombant sur la platine de l'électromètre), celui-ci ayant été étalonné à l'aide d'une source de potentiel constant (1,5 V correspond à la division 6,5 de l'échelle de l'électromètre).

Substance.	Divisions.	Volts.
Eau pure	42	— 9,8
Acétone	45	—10,39
Alcool méthylique	40	— 9,23
» éthylique	37	— 8,53
» butylique	55	—12,7
Nitrobenzène	28	— 6,45
Tétrachlorure de carbone	2	— 0,46
Benzène	2	— 0,46
Hexane	0,5	— 0,115
Cyclohexane	1,5	— 0,346

Ce tableau nous confirme de nouveau les grandes valeurs obtenues pour les liquides polaires vis-à-vis des liquides non polaires. Tous les potentiels sont *négatifs* et non positifs, comme nous l'avons affirmé, par erreur, dans la Note antérieure.

L'explication que nous donnons à ce phénomène est la suivante : au moment de sa formation sous l'influence de la gravitation, la goutte subit un allongement, qui provoque une orientation des molécules du liquide, orientation qui crée une polarité électrique, plus forte pour les liquides polaires que pour les liquides non polaires. Au moment de la rupture de la goutte de sa masse, elle communique intégralement sa charge à l'électromètre, charge qui se maintient assez stable pendant longtemps.



Ce potentiel est plutôt un potentiel élastique du liquide, parce qu'il est provoqué par les propriétés élastiques de la matière et, pour ce motif, il doit remplacer la dénomination de potentiel électrique de rupture, donné par nous auparavant.

Nous nous sommes proposé de chercher l'influence sur la grandeur du potentiel élastique de l'eau pure, de la dissolution dans ce liquide de divers sels anorganiques, c'est-à-dire de s'apercevoir si les dipôles permanents de l'eau sont affectés par la présence de divers ions métalliques dans la solution.

A ce propos nous avons cherché l'influence des solutions aqueuses de NaCl sur le potentiel élastique de l'eau pure. En préparant des solutions de concentration 10, 20, 25, 30 et 35 g de NaCl, dissous dans 100 g d'eau distillée, nous n'avons constaté aucune différence de potentiel de la solution, par rapport au potentiel de l'eau pure. Cela signifie que les dipôles permanents de l'eau ne sont pas affectés par la présence des ions du sel de sodium en solution dans l'eau, et que ces dipôles, par eux-mêmes, sont responsables de l'effet électrique obtenu. Il est juste que les substances non polaires

étudiées présentent elles aussi un petit potentiel élastique, mais, dans ce cas, il faut attribuer une tout autre origine que celle dipolaire.

L'éventuelle hypothèse de l'existence du potentiel de contact n'explique pas nos résultats, parce qu'on observe qu'en écartant le bord inférieur de la goutte qui doit tomber, seulement à quelques millimètres de la platine de l'électromètre, le phénomène cesse de se produire.

Le temps nécessaire pour faire disparaître la charge électrique produite, correspond justement au temps de retournement des dipôles à leur état d'orientation chaotique.

La photographie (*figure*) représente un aspect de notre dispositif de mesure.

(*) Séance du 20 août 1962.

(1) C. Sălceanu et O. Birău, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1657.

(*Faculté de Mathématique et de Physique, Timişoara, Roumanie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'amines γ-éthyléniques α-alcoylées.* Note de M. **Henri Cottin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'allyl hexyl cyanacétate d'éthyle et l'allyl benzyl cyanacétate d'éthyle, préparés à partir du cyanacétate d'éthyle, sont transformés en nitriles γ-éthyléniques α-alcoylés. L'hydrogénation chimique de ces deux nouveaux nitriles et de ceux précédemment obtenus, a permis de préparer de nombreuses amines γ-éthyléniques α-alcoylées.

L'obtention de nitriles γ-éthyléniques α-substitués à partir du cyanacétate d'éthyle, a déjà donné lieu à quelques remarques intéressantes, que nous avons décrites dans une Note précédente [1]. Afin de généraliser la méthode de préparation, nous avons utilisé deux nouveaux dérivés halogénés : le bromure d'hexyle et le chlorure de benzyle. Nous avons alors constaté, comme dans l'action du bromure de butyle, une formation importante de dérivés dihexylé et dibenzylé (30 %). De plus, la présence de nombreux goudrons abaisse fortement le rendement général de la réaction effectuée avec le chlorure de benzyle. Ce rendement n'est pas amélioré, malgré l'addition d'éther éthylique et l'emploi d'un excès de cyanacétate, suivant la méthode de Gagnon et Boivin [2].

L'*α-hexyl α-allyl cyanacétate d'éthyle* ($C_{14}H_{23}O_2N$) : $É_{20}$ 168°; d_4^{20} 0,955; n_D^{20} 1,4452; N %, calculé, 5,90; trouvé, 5,64, est obtenu avec un rendement de 50 %.

L'*α-benzyl α-allyl cyanacétate d'éthyle* ($C_{15}H_{17}O_2N$) : $É_{20}$ 187°; d_4^{20} 1,046; n_D^{20} 1,5026; N %, calculé, 5,76; trouvé, 5,53, est obtenu avec un rendement de 25 %.

La fonction nitrile de ces deux composés est relativement stable aux alcalis. Ne pouvant saponifier à froid la fonction ester, il nous a alors été possible d'effectuer cette réaction par ébullition pendant 30 mn avec une solution de soude à 10 %. Cette méthode est plus rapide que celle préconisée par Albertson et Amerchen [3], puis par Noho et Levine [4], consistant à faire bouillir pendant 4 h au réfrigérant à reflux, les esters avec une solution concentrée de CO_3Na_2. De plus, le rendement en nitrile atteint 80 %.

Hexyl-2 pentène-4 nitrile ($C_{11}H_{19}N$) : $É_{20}$ 156°; d_4^{25} 0,861; n_D^{25} 1,4425; N %, calculé, 8,48; trouvé, 8,54.

Benzyl-2 pentène-4 nitrile ($C_{12}H_{13}N$) : $É_{20}$ 158°; d_4^{23} 0,974; n_D^{23} 1,5186.

Ces deux nouveaux nitriles ont été joints à ceux précédemment préparés [1] et soumis à l'hydrogénation chimique par le sodium et l'alcool [5]. Ce mode de préparation des amines n'altère pas la liaison éthylénique, et les rendements sont de l'ordre de 80 %. Les constantes des amines

obtenues sont réunies dans le tableau suivant :

Amines : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(R){-}CH_2{-}NH_2$.

R.	Formule brute.	É (°/mm).	d_4^t.	n_D^t.	N (%) calculé.	N (%) trouvé.
CH_3	$C_6H_{13}N$	121/760	$0{,}793^{22}$	$1{,}4342^{22}$	14,14	14,07
C_2H_5	$C_7H_{15}N$	139/760	$0{,}799^{22}$	$1{,}4385^{22}$	12,38	12,01
n-C_3H_7	$C_8H_{17}N$	66/22	$0{,}806^{17}$	$1{,}4445^{17}$	11,02	10,88
iso-C_3H_7	$C_8H_{17}N$	55/15	$0{,}817^{17}$	$1{,}4484^{17}$	11,02	10,82
C_4H_9	$C_9H_{19}N$	74/15	$0{,}803^{20}$	$1{,}4499^{20}$	9,93	9,67
C_6H_{13}	$C_{11}H_{23}N$	122/22	$0{,}819^{18}$	$1{,}4507^{18}$	8,28	8,16
$C_6H_5CH_2$	$C_{12}H_{17}N$	128/22	$0{,}939^{18}$	$1{,}5208^{18}$	8,00	7,81

Chacune de ces amines a été caractérisée par deux dérivés cristallisés : le chloroplatinate et le picrate.

Chloroplatinates : $(CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(R){-}CH_2NH_2)_2\,PtCl_6H_2$.

R.	Formule brute.	F (°).	Pt (%) calculé.	Pt (%) trouvé.
CH_3	$C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$	145	32,07	31,85
C_2H_5	$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$	168	30,66	30,79
n-C_3H_7	$C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$	198	28,91	29,17
iso-C_3H_7	$C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$	195	28,91	29,05
C_4H_9	$C_{18}H_{40}N_2Cl_6Pt$	210	28,03	28,39
C_6H_{13}	$C_{22}H_{48}N_2Cl_6Pt$	173	26,07	26,30
$C_6H_5CH_2$	$C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$	185	25,65	25,45

Picrates : $(CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(R){-}CH_2{-}NH_2)\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

R.	Formule brute.	F (°).	N (%) calculé.	N (%) trouvé.
CH_3	$C_{12}H_{16}N_4O_7$	124	16,88	17,07
C_2H_5	$C_{13}H_{18}N_4O_7$	143	16,27	16,14
n-C_3H_7	$C_{14}H_{20}N_4O_7$	157	15,73	15,51
iso-C_3H_7	$C_{14}H_{20}N_4O_7$	171	15,73	15,42
C_4H_9	$C_{15}H_{22}N_4O_7$	148	15,13	15,09
C_6H_{13}	$C_{17}H_{26}N_4O_7$	129	14,07	14,35
$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{20}N_4O_7$	137	13,86	13,51

Toutes les amines obtenues sont des matières premières importantes pour nos essais de préparation d'amino-alcools et de dérivés $\alpha\beta'$ dialcoyl pyrrolidiniques.

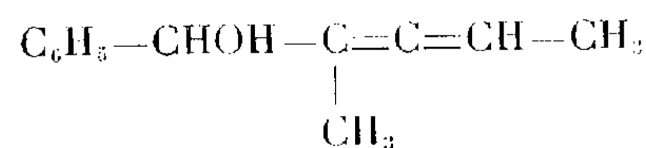
(1) H. Cottin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1808.
(2) P. E. Gagnon et J. Boivin, *Canad. J. Res.*, 26, 1948, p. 503.
(3) N. F. Albertson et T. Amerchen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2594.
(4) C. N. Noho et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5597.
(5) O. Riobé et H. Cottin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1140.

(*Laboratoire de Chimie organique,
École Nationale de Médecine et de Pharmacie, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des cétones α-alléniques en alcools α-alléniques.* Note de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les cétones α-alléniques de formule générale $R{-}C({=}O){-}C(R'){=}C{=}CH_2$ (où R′ = H, n-C_3H_7) réduites par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en présence d'étheroxyde d'éthyle anhydre donnent les alcools α-alléniques correspondants avec des rendements élevés.

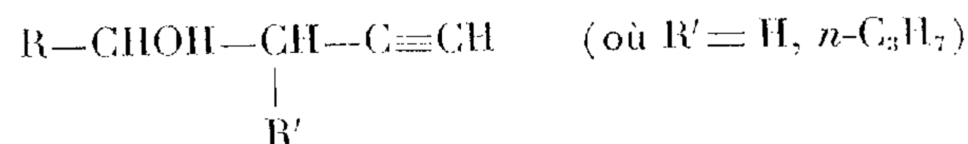
La littérature ne mentionne que quelques exemples d'alcools α-alléniques : W. D. Celmer et I. A. Salomons [1] ont noté la formation d'heptadiène-1.2 ol-4 par condensation de l'aldéhyde butyrique et du bromure de propargyle en présence de zinc. Mme F. Bardone-Gaudemar [2] a obtenu le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2.3 ol-1



par réduction de la cétone allénique correspondante à l'aide d'hydrure double de lithium et d'aluminium.

Il nous a paru intéressant de voir si cette dernière réaction était susceptible d'être appliquée à d'autres cétones et pouvait constituer une méthode valable de synthèse des alcools α-alléniques secondaires.

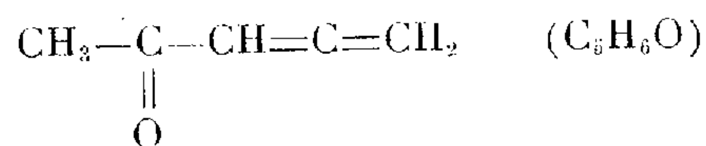
Les cétones α-alléniques traitées ont été obtenues par la méthode précédemment décrite par l'un de nous [3] et qui consiste à oxyder les alcools β-acétyléniques vrais [4]



par l'anhydride chromique en milieu sulfurique. Suivant les conditions opératoires, on obtient, soit la cétone α-allénique attendue, soit le mélange de cétone α-allénique et de cétone β-acétylénique qu'on isomérise aisément en cétone allénique.

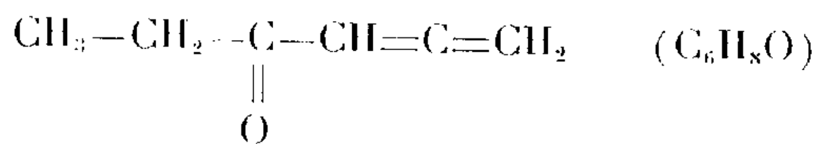
Les cétones suivantes ont été préparées (Rdt 40 à 45 %) :

a. La pentadiène-1.2 one-4 :



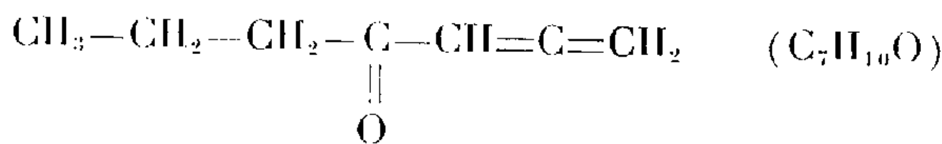
É_{60} 49°C; n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 0,9050; RM_D exp. 25,39; calc. 24,36;

b. L'hexadiène-1.2 one-4 :



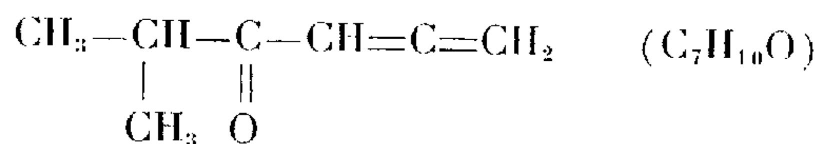
$É_{20}$ 45°C; n_D^{20} 1,4719; d_4^{20} 0,8931; RM_D exp. 30,09; calc. 28,98;

c. L'heptadiène-1.2 one-4 :



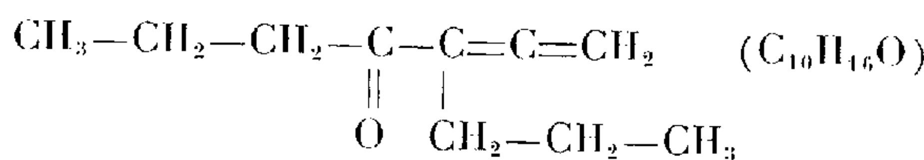
$É_8$ 46,5°C; n_D^{18} 1,4680; d_4^{18} 0,8867; RM_D exp. 34,52; calc. 33,60;

d. La méthyl-5 hexadiène-1.2 one-4 :



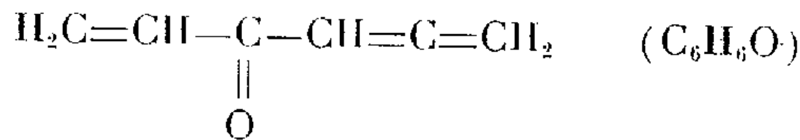
$É_{15}$ 48°C; n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 0,8749; RM_D exp. 34,72; calc. 33,60;

e. La *n*-propyl-3 heptadiène-1.2 one-4 :



$É_4$ 57°C; n_D^{25} 1,4622; d_4^{25} 0,8636; RM_D exp. 48,47; calc. 47,45;

f. L'hexatriène-1.2.5 one-4 :



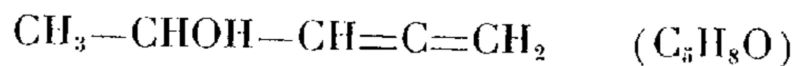
$É_1$ 12°C; n_D^{25} 1,4948; d_4^{25} 0,9358; RM_D exp. 29,30; calc. 28,51.

La réduction des cétones a été réalisée de la manière suivante :

A une solution d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther-oxyde d'éthyle anhydre, on additionne lentement et en agitant la cétone α-allénique en solution dans le même solvant, la température du mélange réactionnel étant maintenue au voisinage de —40°C. Après une nuit de repos, le produit de la réaction est versé sur glace pilée; on extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium fondu. L'éther est ensuite chassé et le résidu fractionné sous pression réduite.

Les alcools α-alléniques secondaires attendus sont obtenus avec de bons rendements, généralement supérieurs à 80 %. Leurs spectres d'absorption infrarouge ne présentent ni bandes acétyléniques ou éthyléniques, ni bandes caractéristiques du groupement carbonyle :

a. Pentadiène-1.2 ol-4 (par réduction de la pentadiène-1.2 one-4) :



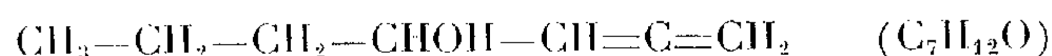
Rdt 81 %; $É_{30}$ 59°C; n_D^{25} 1,4612; d_4^{25} 0,9014; RM_D exp. 25,58; calc. 25,88; spectre infrarouge : 3 320 cm^{-1} (OH), 1960 et 848 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2);

b. Hexadiène-1.2 ol-4 (par réduction de l'hexadiène-1.2 one-4) :



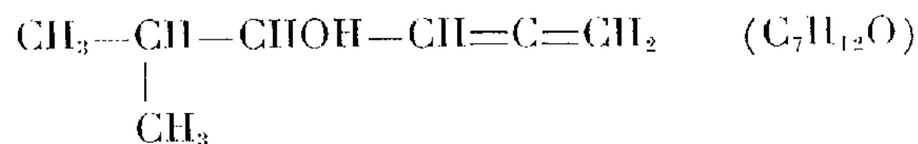
Rdt 81,5 %; $É_8$ 44°C; n_D^{20} 1,4659; d_4^{20} 0,8807; RM_D exp. 30,84; calc. 30,50; spectre infrarouge : 3 330 cm^{-1} (OH), 1965 et 844 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2);

c. Heptadiène-1.2 ol-4 (par réduction de l'heptadiène-1.2 one-4) :



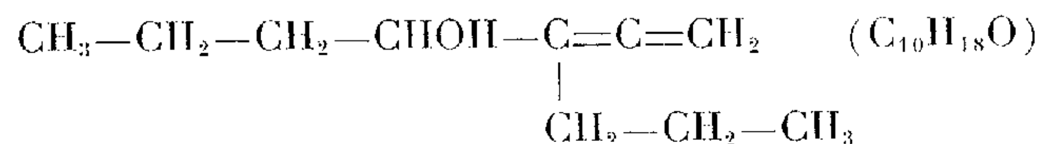
Rdt 82 %; $É_{3,5}$ 49°C; n_D^{21} 1,4617; d_4^{21} 0,8688; RM_D exp. 35,42; calc. 35,11; spectre infrarouge : 3 320 cm^{-1} (OH), 1965 et 844 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2);

d. Méthyl-5 hexadiène-1.2 ol-4 (par réduction de la méthyl-5 hexadiène-1.2 one-4) :



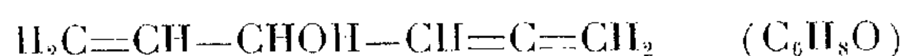
Rdt 85,5 %; $É_7$ 45°C; n_D^{21} 1,4641; d_4^{21} 0,8722; RM_D exp. 35,43; calc. 35,11; spectre infrarouge : 3 330 cm^{-1} (OH), 1960 et 841 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2);

e. *n*-propyl-3 heptadiène-1.2 ol-4 (par réduction de la *n*-propyl-3 heptadiène-1.2 one-4) :



Rdt 93 %; $É_{0,4}$ 47°C; n_D^{24} 1,4638; d_4^{24} 0,8632; RM_D exp. 49,21; calc. 48,97; spectre infrarouge : 3 330 cm^{-1} (OH), 1960 et 840 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2);

f. Hexatriène-1.2.5 ol-4 (par réduction de l'hexatriène-1.2.5 one-4) :



Rdt 50 %; $É_9$ 46°C; n_D^{25} 1,4693; d_4^{25} 0,9006; RM_D exp. 29,74; calc. 30,03; spectre infrarouge : 3 350 cm^{-1} (OH), 1960 et 848 cm^{-1} (groupement allénique terminal —CH=C=CH_2); 3 050 cm^{-1}, 1665-1650 cm^{-1}, 990 cm^{-1}, 925 cm^{-1} (groupement vinyle —CH=CH_2).

La réduction des cétones α-alléniques par l'hydrure double de lithium et d'aluminium constitue donc une intéressante voie d'accès aux alcools α-alléniques secondaires. Nous poursuivons actuellement l'étude de ces alcools.

(1) W. D. Celmer et I. A. Salomons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3430.
(2) F. Bardone-Gaudemar, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 324.
(3) M. Bertrand, *Thèse de doctorat*, Marseille, 1959.
(4) M. Gaudemar, *Thèse de doctorat*, Paris, 1956.

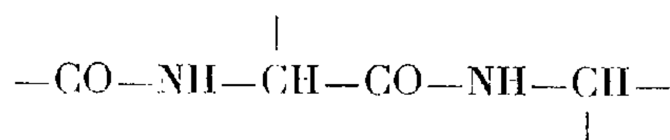
(*Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification d'α-cétoacides dans des hydrolysats de protéines dégradées par la lumière.* Note (*) de MM. **Alain Meybeck** et **Jean Meybeck**, transmise par M. Georges Champetier.

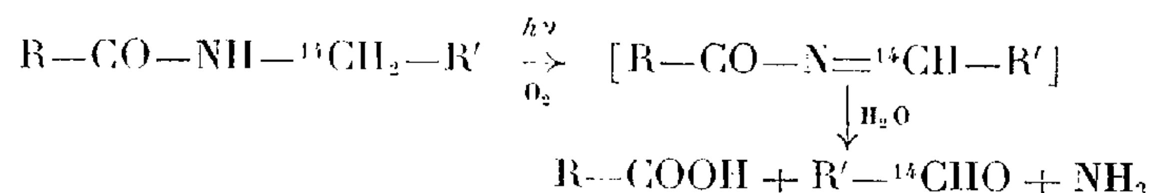
Caractérisation d'α-cétoacides, en particulier d'acide glyoxylique, dans les hydrolysats de protéines ayant subi l'action de la lumière.

La dégradation photochimique des protéines est une question très étudiée, mais alors que ses conséquences sur les propriétés physiques et physicochimiques sont bien connues, les modifications chimiques qu'elle entraîne le sont beaucoup moins. On sait que la teneur en certains aminoacides (tyrosine, tryptophane, cystine) diminue, mais jusqu'à maintenant, seuls quelques produits de dégradation ont été isolés dans les hydrolysats, par exemple la dihydroxy-3.4 phénylalanine, où l'acide cystéique provenant respectivement de l'oxydation de la tyrosine et de la cystine.

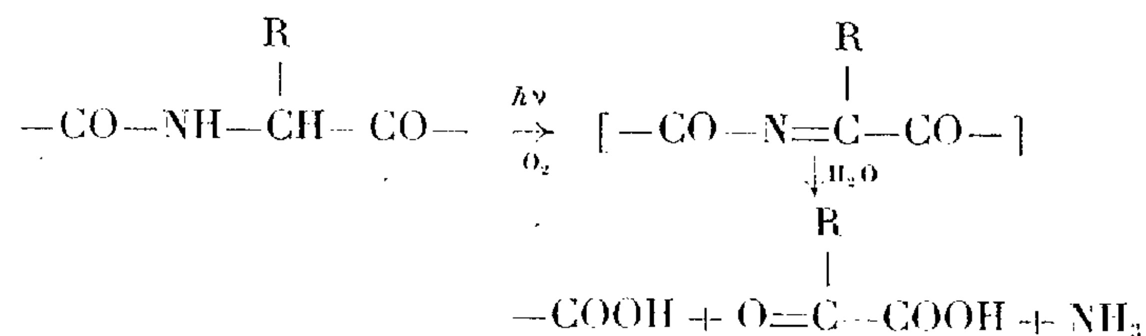
Nous avons pensé que l'action de la lumière, comme Lundgren [1] en a récemment émis l'hypothèse, porte non seulement sur les substituants des aminoacides particulièrement touchés (tyrosine, tryptophane, cystine), mais aussi sur la chaîne polypeptidique principale :



En effet, il est déjà bien établi que la liaison amidique est dégradée par les radiations ultraviolettes suivant un mécanisme élucidé par Sharkey et Mochel [2] à l'aide de molécules marquées au ^{14}C :



Aussi, avons-nous pensé que, par analogie, la liaison peptidique pourrait être attaquée selon le même mécanisme :



Suivant la nature de l'α-aminoacide entrant en réaction, on doit obtenir différents α-cétoacides, d'où l'idée de les rechercher dans les hydrolysats de protéines irradiées afin d'avoir des indications sur les points sensibles des chaînes. Une voie analogue a été suivie par Jayko et Garrison [(3), (4)]

pour élucider le mécanisme de l'action des radiations ionisantes sur les protéines en solution aqueuse. Ces auteurs ont trouvé que les radicaux libres — induits par l'action des rayons γ sur l'eau, ou prenant naissance par action du Fe^{II} sur l'eau oxygénée (réactif de Fenton) — oxydent la chaîne polypeptidique avec formation de groupes carbonyles sur les macromolécules, conduisant par hydrolyse subséquente à des α-cétoacides.

Il convient de noter ici que les hydrolysats de protéines contiennent de toute façon les acides α-cétopropionique (pyruvique) et α-cétobutyrique, résultant de la décomposition par l'acide, des β-hydroxy α-aminoacides (sérine et thréonine) ([5]). Comme ces deux oxoacides peuvent en former d'autres par transamination, à partir d'α-aminoacides, il s'est avéré indispensable de soumettre aux mêmes investigations, en parallèle, les protéines initiales et celles dégradées par les ultraviolets.

Les irradiations ont été faites à sec, en atmosphère normale, dans un « Weather-Ometer » Atlas qui produit une lumière de caractéristiques spectrales voisines de celles du Soleil. On a exposé des tissus de soie grège et décreusée, de la laine en bourre, des films de gélatine et de séricine de soie, pendant des durées variables allant jusqu'à 200 h. Ces protéines, de composition en aminoacides, et de structures diverses, ont ensuite été hydrolysées par l'acide chlorhydrique dans des conditions modérées (HCl 5,7 N à 100°).

On a alors recherché les α-cétoacides par des méthodes chromatographiques classiques dans tous les hydrolysats. Les résultats de ces investigations sont les suivants :

	Acides.
Gélatine témoin	Pyruvique
» irradiée	»
Soie grège témoin	»
» » irradiée	Pyruvique et glyoxylique
» décreusée témoin	Pyruvique
» » irradiée	Pyruvique et glyoxylique
Séricine de soie témoin	Pyruvique
» » irradiée	Pyruvique, glyoxylique et un cétoacide non identifié
Laine témoin	Pyruvique
» irradiée	Pyruvique, glyoxylique et un cétoacide non identifié

Nous avons pu d'autre part vérifier, au moins pour la laine, que la lumière employée pour nos essais a le même effet que la lumière solaire, en étudiant la « pointe » des mèches de toison qui est évidemment assez fortement insolée sur le mouton, et qui conduit elle aussi, après hydrolyse, aux acides pyruvique et glyoxylique.

Il est assez curieux de noter que la gélatine irradiée, — contrairement aux autres protéines étudiées — ne forme pas d'acide glyoxylique par

hydrolyse. Des travaux sont en cours pour essayer d'expliquer ce comportement.

L'acide glyoxylique détecté dans les autres hydrolysats doit provenir de l'oxydation du maillon glycine dans la chaîne, suivant le mécanisme décrit plus haut.

Quant à l'acide pyruvique, s'il prend naissance, comme nous l'avons dit, par décomposition, lors de l'hydrolyse, des β-hydroxy α-aminoacides, il est remarquable de constater que sa teneur dans les hydrolysats de laine irradiée est nettement plus élevée que pour les laines témoins, ce qui s'explique vraisemblablement par la décomposition photochimique de la cystine combinée.

(*) Séance du 23 juillet 1962.

(1) H. P. LUNDGREN, *Proc. of the Int. Wool Text. Res. Conf.*, Australia, C[1] 1955, p. 374.
(2) W. H. SHARKEY et W. E. MOCHEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3000.
(3) M. E. JAYKO et W. M. GARRISON, *Nature*, 181, 1958, p. 413.
(4) W. M. GARRISON, *U. S. At. En. Comm. U. C. R. L.*, 1959, p. 8719.
(5) B. FRANCK et J. KNOKE, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2450.

(*École Supérieure de Chimie, 24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

GÉOLOGIE. — *Du Crétacé à Orbitolines en Afghanistan central.* Note (*) de M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Charles Jacob.

Découverte du Crétacé inférieur marin à Orbitolines en plusieurs points à l'Ouest de Penjao et conclusions paléogéographiques.

Les calcaires à Orbitolines du Crétacé inférieur marin, qui ont une large extension en Iran, sont également connus en quelques points au Sud-Ouest de l'Afghanistan (Farah, Kandahar) ([1]) tandis qu'ils ne semblent pas représentés dans la série stratigraphique du Nord de ce pays ([2]). On ne savait pas, jusqu'ici, ce qu'il en était dans la région montagneuse centrale, à peu près inexplorée. Or, nous avons découvert des niveaux marins à Orbitolines à l'Ouest de Penjao, localité située au cœur de l'Afghanistan central et reliée à Kaboul par une piste de 260 km. Notre expédition fut organisée en août 1961, d'accord avec le Docteur Salim, chef du Geological Survey of Afghanistan, et nous fûmes assisté sur le terrain par M. Nour Ahmad, géologue de ce Service. Les Orbitolines récoltées ont été aimablement déterminées par M. M. Moullade.

Dans la région de Penjao, on observe plusieurs synclinaux, fortement pincés entre les chaînes du Koh-i-Baba et de l'Hazarajat. Ils renferment habituellement et au premier abord trois sortes de terrains superposés : une série rouge, une série jaune, enfin des calcaires massifs. La base repose en discordance sur les phyllades précambriennes; le tout est recouvert par le manteau discordant des conglomérats et argiles rouges tertiaires ([3]).

Une première coupe, relevée immédiatement à l'Ouest de Penjao, nous a montré deux passées jaunes, formées de marnes et de calcschistes micacés, intercalées dans la série rouge continentale. Plus haut, apparaît un calcaire noir à Polypiers et rares Orbitolines groupées en nids : *O. discoidea* Gras. Enfin, les calcaires massifs gris qui couronnent le tout contiennent des Rudistes. Les échantillons que nous en avons rapportés sont semblables à ceux que Douvillé ([4]) a figurés sous le nom de *Eoradiolites* cf. *lyratus* Conrad, du Cénomanien, et qui provenaient des calcaires à Rudistes des environs de Hérat. Dans ces mêmes calcaires de Penjao, on a signalé aussi, d'après un échantillon récolté par Desio, un microfossile, *Pithonella ovalis* Kaufmann, indiquant un âge cénomano-turonien ([5]).

A 2 km plus à l'Ouest, la coupe du vallon de Tagao Barg permet de compléter la précédente, malgré de rapides variations de faciès. Nous y avons, en effet, trouvé des fossiles marins dans la deuxième couche jaune : petites Huîtres et autres Lamellibranches, deux espèces de Gastéropodes (Naticidés) et quatre exemplaires d'un petit Oursin. On a ainsi la preuve de l'origine marine des couches jaunes, qui témoignent de transgressions antérieures à l'Aptien à Orbitolines. Au cœur du synclinal, les calcaires contiennent également des *Eoradiolites*.

Une troisième coupe, effectuée dans la vallée de Kourdak Takhta, à 25 km à l'Ouest de Penjao, est assez différente. On y voit une série rouge inférieure, continentale, formée d'argiles et de gros bancs de conglomérats. Puis viennent des couches litées, brunâtres, qui sont des calcaires gréseux bourrés d'Orbitolines : *O. discoidea* Gras, *O. conoidea* Gras, *O. conica* d'Arch., *O. lenticularis* Blumenbach, *O. scutum* Fritsch, *O.* cf. *concava* Lmk. forme primitive, *Iraqia kurdika* Henson. Au-dessus et au centre du synclinal, on voit d'énormes conglomérats rouges, avec nombreux galets de calcaires gréseux à Orbitolines. Mais ces conglomérats ont dû se déposer dans la mer, car ils contiennent de nombreuses Orbitolines pullulant dans le ciment lui-même : *Orbitolina discoidea* Gras et *O. conoidea* Gras, ces deux étant ici des formes évoluées, *O. discoidea* forme tendant vers *O. concava* Lmk., *O.* cf. *scutum* Fritsch. D'après ces microfaunes, M. Moullade pense que la première association indique un âge aptien pour les calcaires gréseux, tandis que la seconde suggère un âge albien pour les conglomérats rouges.

Une quatrième coupe a été relevée près de Tarboulak, soit à 40 km à l'Ouest de Penjao. Toutes les séries sont ici beaucoup plus puissantes. Au-dessus de couches rouges continentales, viennent des formations marines détritiques, épaisses de 400 m au moins, remarquables par la répétition des bancs de grès et de conglomérats contenant des Huîtres et des Orbitolines en très grande abondance : *O. discoidea* Gras, *O. conoidea* Gras, *Iraqia* sp. L'échantillon analysé provient du début des couches marines et son âge doit être aptien. Au-dessus des couches à Orbitolines, vient encore un niveau rouge continental, puis les calcaires massifs gris avec des *Eoradiolites*. On a noté que, dans des synclinaux voisins, les calcaires à *Eoradiolites* prennent localement un faciès marmoréen rouge et blanc.

Ces quatre coupes échelonnées, montrant une augmentation d'épaisseur des horizons marins et un pullulement de plus en plus abondant des Orbitolines quand on s'éloigne de Penjao vers l'Ouest, font penser que la transgression est venue de l'Ouest. En outre, comme on a des faciès marins très littoraux et même conglomératiques dans cette zone, on peut conclure à la proximité du rivage de la mer à Orbitolines. De fait, nous avons remarqué, en plusieurs points, qu'un peu au Nord de Penjao comme de Tarboulak, il n'y avait plus de niveaux marins à Orbitolines, mais que les calcaires à *Eoradiolites* surmontaient directement des couches rouges continentales.

Ajoutons un mot sur ce qui se passe à l'Est de Penjao. Nous avons reconnu là un synclinal, long de 50 km, qui s'étend jusqu'au-delà du col de Mouley Yakoub. Il est rempli par une série rouge, surmontée d'une série jaune. Dans la série rouge continentale, deux faits sont à noter : d'une part, des traces de plantes qui nous ont rappelé celles de la série de Saïghan; d'autre part, des épanchements considérables de laves rhyolitiques. Dans la série jaune, caractérisée par le développement des

calcschistes micacés et des marnes, s'intercalent vers le haut des calcaires noirs à grains de quartz détritiques. S'ils ne nous ont fourni ni Orbitolines, ni autres Foraminifères, ils contiennent par contre des Lamellibranches (de petites Huîtres, une *Lima* sp.) et présentent des surfaces durcies perforées de trous de Pholades. Il s'agit donc de couches marines très littorales.

Diverses conclusions se dégagent de ces observations entièrement nouvelles.

1° Le Crétacé inférieur marin à Orbitolines est étendu d'un coup très loin des quelques points où il était connu en Afghanistan, de 300 à 400 km.

2° Nous avons pu indiquer le rivage septentrional de la mer aptienne à Orbitolines, qui devait s'arrêter contre un relief émergé correspondant à la chaîne du Koh-i-Baba. Sa pointe nord-est se situait dans la région du haut Hilmend, non loin du col de Mouley Yakoub, où nous avons noté un golfe à sédimentation très littorale. Il y a tout lieu de penser que la mer du Crétacé inférieur, venant de l'Ouest et du Sud-Ouest, a recouvert la région inexplorée entre Farah et Penjao.

3° Du point de vue stratigraphique, nous avons reconnu plusieurs synclinaux remplis par des terrains crétacés, discordants sur le Précambrien. Les formations rouges inférieures englobent sûrement du Wealdien ou Crétacé inférieur continental. Elles comportent de timides incursions marines antérieures aux couches à Orbitolines et qui pourraient donc dater du Barrémien. On a pu préciser l'Aptien certain et l'Albien probable, grâce aux associations d'Orbitolines étudiées par M. Moullade. Enfin, les calcaires à *Eoradiolites* sont attribuables au moins au Cénomanien.

(*) Séance du 30 juillet 1962.

(1) H. DE CIZANCOURT, Mme H. de CIZANCOURT et H. VAUTRIN, *Bull. Soc. géol. France*, (5), 7, 1937, p. 377.

(2) G. MENNESSIER, *Lexique stratigraphique internat.*, 3, fasc. 9 *a*, 1961.

(3) A. F. DE LAPPARENT, *C. R. somm. Soc. géol. France*, 1962, fasc. 3, p. 68.

(4) H. DOUVILLE, *Records Geol. Survey India*, 58, part 4, 1926, p. 349.

(5) M. B. CITA et M. A. RUSCELLI, *Riv. Ital. Paleont.*, 65, n° 3, 1959, p. 236.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence des organites élaborateurs du tanin (taninoplastes) chez les* Posidonia oceanica *Del., et* Zostera marina *L.* Note de M. **Cryssanthos Phouphas**, présentée par M. René Souèges.

1. *Posidonia oceanica* Del. — Cette plante qui forme de véritables prairies sous-marines sur les côtes de la Méditerranée est facile à reconnaître à ses longues feuilles linéaires.

Si nous mettons ces feuilles sous l'action de vapeur d'ammoniaque, au bout de quelques heures elles prennent une couleur brune due à la présence d'une substance tannique.

Sur une coupe transversale d'une feuille, nous distinguons, sous le microscope, irrégulièrement distribuées, au milieu du parenchyme, certaines cellules à tanin un peu plus grandes que les autres, dépourvues de chlorophylle et renfermant des corpuscules sphériques. Ces corpuscules se conservent quand on les traite par une solution d'acide osmique qui leur donne une coloration noire; ils présentent toutes les réactions microchimiques des tannoïdes.

Chez de très jeunes feuilles nous avons étudié le mode de formation cytologique de ce tanin.

Chacune de ces cellules, à l'âge jeune, contient outre le noyau, un petit nombre de corps sphériques qui s'agrandissent et paraissent se multiplier par une sorte de bourgeonnement. Le nombre et la grandeur de ces corpuscules varient d'une cellule à l'autre. Ces corpuscules sont comparables aux taninoplastes des plantes Dicotylédones : *Rosaceæ*, *Leguminosæ*, etc.

L'inflorescence de cette plante est ramifiée en fourches successives, étalées en éventail, qui portent de petits groupes de fleurs et sont munies, dans le bas, de bractées; les deux inférieures, bien plus grandes que les autres, offrent l'aspect de courtes feuilles.

Si nous examinons, sur la lame du microscope, ces bractées, soumises auparavant à l'action de vapeurs d'ammoniaque et de l'oxygène atmosphérique, nous constatons que les cellules à tanin sont allongées en forme de cylindres. Elles renferment des corpuscules qui contiennent du tanin et ressemblent à ceux qui sont décrits ci-dessus.

2. *Zostera marina* L. — Le *Zostera marina* est l'espèce la plus commune dans les mers de l'Europe.

Sur une coupe transversale faite dans une feuille de cette plante nous voyons distribuées, au milieu du parenchyme, certaines cellules à tanin. Ces cellules ne sont pas toujours indépendantes les unes des autres et renferment dans leur protoplasme de nombreux corpuscules sphériques. Les sels de fer donnent avec ces corpuscules un précipité vert. Le bichromate de potassium, en solution aqueuse concentrée donne un précipité brun. L'acide osmique est rapidement réduit, par ce tanin, et provoque la forma-

tion d'un précipité noir. Par une solution du bleu de méthylène ces corpuscules sphériques se colorent en bleu.

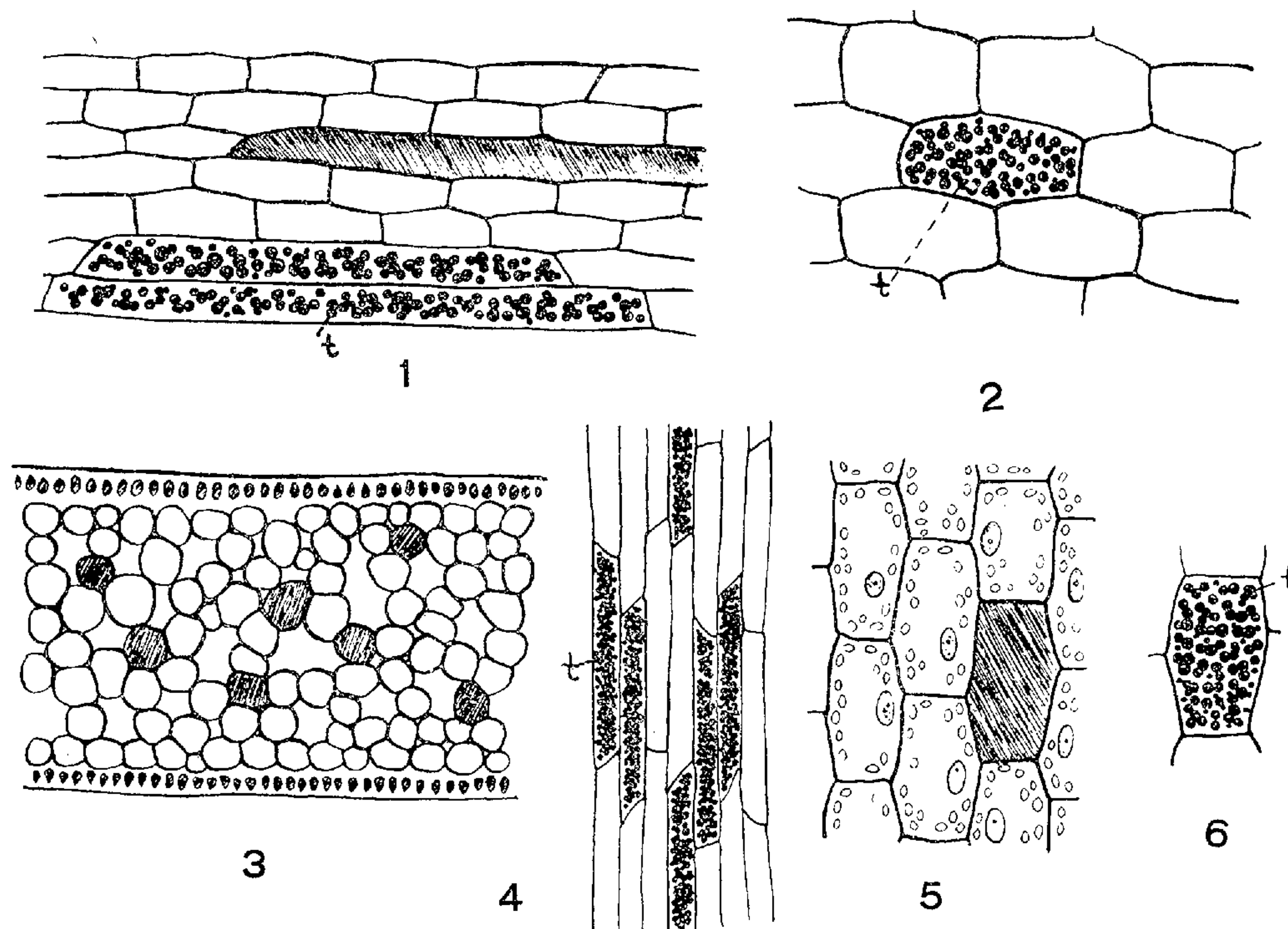


Fig. 1 et 2. — *Zostera marina* L. — 1. Cellules de bractée avec des taninoplastes (t); 2. Cellules du parenchyme d'une feuille, t = taninoplastes.

Fig. 3-6. — *Posidonia oceanica* Del. — 3. Coupe perpendiculaire d'une feuille; 4. Cellules de bractée avec des taninoplastes; 5. Cellules du parenchyme avec des chloroplastes; 6. Une cellule de parenchyme qui contient des taninoplastes.

(1) J. Politis, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 954; 226, 1948, p. 1389 et 1465; *Protoplasma*, 48, n° 2, 1957.

(2) C. Phouphas, *Sur la distribution des tannoïdes dans les plantes*, Athènes, 1957.

(3) H. Schanderl, *Ueber das vorkommen und die Bildungsweise der Gerbstoffe und der Anthozyane in den Rebengewächsen*, Institut für Botanik, Geisenheim/Rhg, 1957.

HISTOLOGIE. — *Développement post-natal de la région limbique du cerveau du Lapin*. Note de MM. **Jean Chevreau** et **Robert Marty**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude du développement post-natal de l'écorce limbique du Lapin par les méthodes cyto- et myéloarchitectoniques et par la méthode de Golgi permet de confirmer, sur le plan histologique, le caractère transitionnel de cette structure, déjà connu sur les plans anatomique et embryologique.

A la naissance, le cortex limbique présente un développement comparable à celui de la corne d'Ammon, nettement plus avancé que celui du néocortex. A l'âge adulte, la présence de très grandes cellules pyramidales dans cette région constitue une des caractéristiques de son architectonie particulière.

L'étude de la phylogenèse démontre sans équivoque l'antériorité d'apparition des structures paléo- et archicorticales sur celles du néocortex. Sur le plan ontogénétique, chez les Mammifères tout au moins, le paléocortex apparaît toujours le premier, mais l'archicortex ne se différencie qu'après le néocortex [(1), (2)]. Néanmoins, à la naissance, l'hippocampe présente un degré de développement plus avancé que celui de ce dernier (3). Ceci confirme la plus grande rapidité d'évolution de l'archicortex au cours de la vie fœtale.

L'écorce limbique représentant la transition anatomique et embryologique entre l'archi- et le néocortex, nous avons cherché à préciser son développement dans la période néonatale.

Nous avons étudié la région limbique postérieure du Lapin [gyrus cingulaire et gyrus rétrosplénial, correspondant à l'area retrosplenialis granularis de Rose (4)], par les méthodes de Nissl, de Golgi, et celle au Luxol fast blue.

A la naissance le cortex limbique postérieur présente déjà une structure à cinq couches :

1° une couche moléculaire épaisse; 2° une couche granuleuse très dense à sa partie superficielle; 3° une couche plexiforme non encore myélinisée; 4° une couche de cellules pyramidales assez clairsemées, les plus grandes situées dans la profondeur; 5° une couche de cellules polymorphes, au contact immédiat du cingulum.

Les cellules pyramidales, étudiées par la méthode de Golgi, ont une morphologie déjà caractéristique. Bien que de taille encore petite, elles présentent une dendrite apicale bien visible, souvent arborisée, et des dendrites basilaires touffues (*fig.* 1).

A cette époque, dans l'hippocampe et, en particulier, dans la corne d'Ammon, les cellules pyramidales, compte tenu de leur morphologie spéciale, présentent un développement comparable. Au contraire, le cortexvisuel ne laisse encore imprégner que de rares cellules pyramidales, de morphologie très fruste (3).

Au-delà du 30e jour, le cortex limbique postérieur a acquis sa structure définitive : l'épaisseur de la couche moléculaire, double de celle du cortex visuel à la naissance, est maintenant sensiblement comparable; la couche plexiforme, myélinisée, se présente sous forme d'une strie nettement visible. Les cellules pyramidales se sont développées d'une façon considérable, atteignant une taille voisine de celle des cellules pyramidales géantes du cortex sensitivomoteur (*fig.* 1).

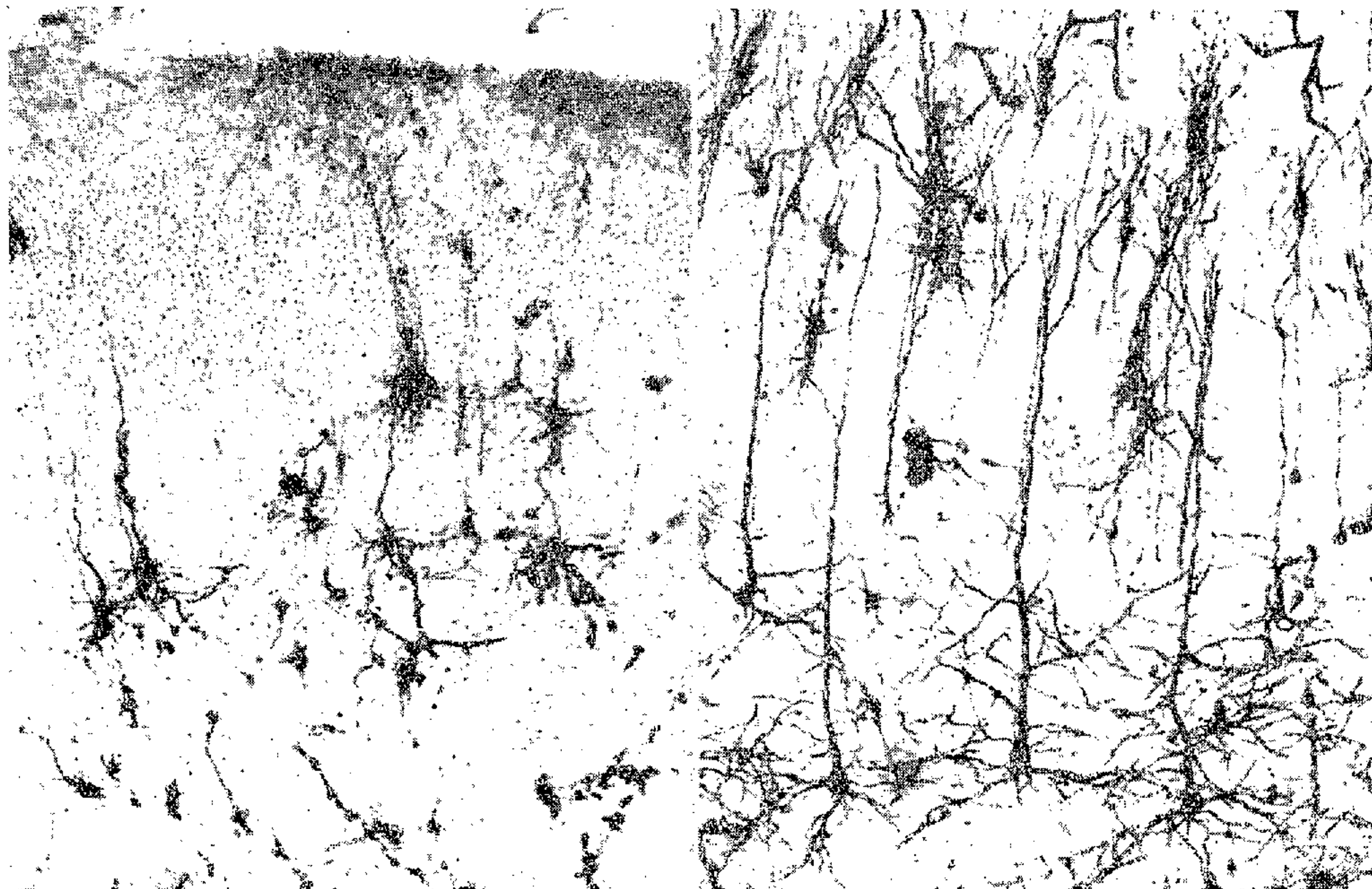


Fig. 1. — Écorce limbique postérieure de Lapin âgé de 24 h (*à gauche*) et de Lapin âgé de 33 jours (*à droite*). Méthode de Golgi. (G × 120.)

A cette même date, le développement structural s'est également complété, non seulement dans la corne d'Ammon, mais encore dans l'écorce visuelle.

Différencié plus tard que le néocortex, comme l'archicortex dont il constitue en partie le secteur périphérique (périarchicortex dorsal), le cortex limbique, à la naissance, présente donc un degré de développement plus avancé que le néocortex. Les travaux de J. E. Rose [5] ont d'ailleurs montré que les noyaux thalamiques se projetant à son niveau, en l'occurrence, les noyaux antéro-dorsal et antéro-ventral, pour la région limbique postérieure, se développent avant les noyaux se projetant sur le néocortex.

Ainsi, l'évolution post-natale de l'écorce limbique et son architectonie définitive confirment, sur le plan histologique, sa nature transitionnelle, déjà démontrée sur les plans anatomique et embryologique.

(1) I. N. FILIMONOFF, *Arch. Neurol. Psychiat.*, 58, 1947, p. 296-311.
(2) K. FEREMUTSCH, *in* K. FEREMUTSCH et E. GRÜNTHAL, *Beiträge zur Entwicklungsgeschichte und normalen Anatomie des Gehirns*, Karger, Bâle, 1952, p. 33-73.
(3) R. MARTY, *Arch. Anat. micr.* (sous presse).
(4) M. ROSE, *J. Physchol. Neurol*, 43, 1931, p. 353-440.
(5) J. E. ROSE, *J. Comp. Neurol.*, 77, 1942, p. 61-129.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine et Centre de Recherches neurophysiologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital de la Salpêtrière, Paris.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *La définition physique de l'oreille artificielle du C. N. E. T.* Note de M. **Pierre Chavasse**, présentée par M. Camille Gutton.

L'oreille artificielle, créée en 1949 par le Département Acoustique du Centre National d'Étude des Télécommunications, a été décrite à diverses reprises, soit dans des communications à l'Académie des Sciences (¹), soit, pour certains de ses aspects, dans divers Congrès Internationaux d'Acoustique, notamment à celui de Stuttgart en 1959. Elle avait été définie, d'une manière pratique, suivant un principe de fonctionnement effectif, par des relevés comparatifs en fonction de la fréquence de la pression acoustique produite, à l'entrée du conduit auditif de l'oreille naturelle (moyenne de 44 oreilles) (exactement à l'intersection du plan tangent extérieurement au pavillon et de l'axe du conduit auditif) et à l'entrée du conduit de l'oreille artificielle, par des écouteurs de divers types et, notamment, de haute qualité.

Le réseau acoustique de l'oreille artificielle avait donc été exécuté par approximations successives, de manière à rendre identiques les courbes de réponse de ces écouteurs dans les deux conditions de fonctionnement et de mesure : sur l'oreille naturelle moyenne et sur l'oreille artificielle. L'exécution de plusieurs milliers de mesures satisfaisantes depuis cette création a montré ses qualités d'application audiométriques (notamment en ce qui concerne la spécification d'un seuil d'audition normalisé).

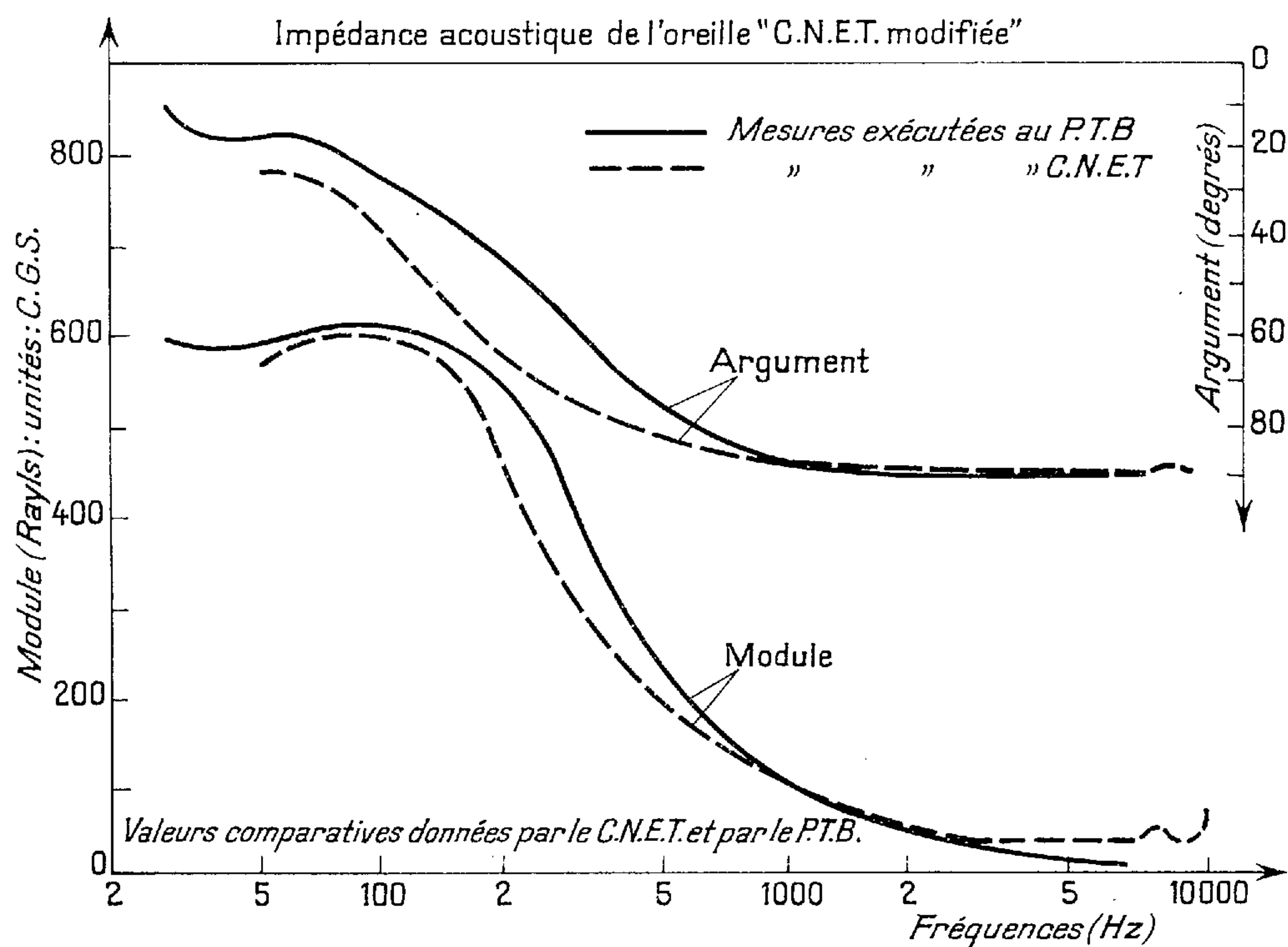
Ultérieurement, divers Comités scientifiques, plus particulièrement le Comité d'Études 29-11 de la C. E. I., ont envisagé la définition de l'oreille artificielle par sa caractéristique d'impédance. Divers résultats de mesure ont été présentés à cet effet lors de la Session du 29-11 organisée à Braunschweig du 25 au 27 avril 1962 par le Professeur Grutzmacher. C'est en vue d'étudier plus particulièrement ces conceptions nouvelles que la mesure de la caractéristique d'impédance acoustique de cette oreille a été reprise par le Centre National d'Études des Télécommunications par la détermination de ses composantes de son impédance acoustique.

A cet effet, suivant des directives formulées par la C. E. I., des mesures ont été exécutées avec un émetteur à haute impédance interne (microphone électrostatique utilisé en émetteur). Cette impédance est environ 50 fois supérieure à celle du volume enclos dans une oreille. Dans une première phase de la mesure, la source électrostatique était placée comme un émetteur normal sur le pavillon de l'oreille artificielle, dans la cavité de laquelle la pression était mesurée par un second microphone électrostatique.

Dans la seconde phase, les deux microphones précédents fermaient une cavité cylindrique dont le volume était réglé de manière à obtenir, dans

cette cavité, pour chaque fréquence, la même pression que sur l'oreille artificielle. Dans ces conditions, les impédances des deux cavités avaient le même module, calculable puisque sa valeur classique est : $\gamma P/V\omega$.

La détermination de l'argument s'exécute en mesurant, au moyen d'un déphaseur, les différences de phase par rapport à une tension et à une phase de référence des deux tensions produites par le microphone barymétrique dans le cas de l'oreille artificielle et dans le cas du coupleur.



Les résultats de ces mesures sont donnés par les figures ci-jointes sous forme de courbes qui se comparent bien avec celles qu'avait obtenues le Physikalisch Technische Bundesanstalt : elles sont relatives à l'oreille artificielle du C. N. E. T. modifiée non dans son principe, mais dans ses détails de structure et de réalisation pratique par M. Bruel, conformément aux décisions du Comité 29-11 de la C. E. I.

En abscisses sont portées les fréquences de 50 à 10 Hz et suivant les deux axes d'ordonnées, respectivement le module de la résistance en Rayls et l'argument en degrés sexagésimaux.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1390; 244, 1957, p. 2014.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.